

Viorica Dulman

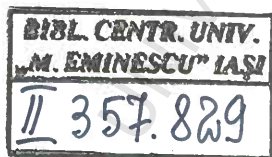
082305

BAZELE CHIMIEI ANALITICE

pim

Editura **PIM**
IAȘI - 2002

II 357.829



88

Viorica Dulman

Bazele chimiei analitice

IAȘI - 2002

Referent științific:

Prof.dr.chim. Ioan Sârghie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Viorica Dulman

191835

Bazele chimiei analitice



357282

B.C.U. IASI

pim

Editura PIM
IASI - 2002



Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
DULMAN, VIORICA

Bazele chimiei analitice / Viorica Dulman. - Iași:
Pim, 2002

p. 448; cm: 210

Bibliogr.

Index

ISBN 973-85786-2-0

543

15. OCT. 2003

PREFAȚĂ

Cartea reprezintă o încercare de a reda într-o formă sistematizată un material vast referitor la echilibrele chimice și metodele de analiză clasică (titrimetria și gravimetria). A fost redactată din dorința de a facilita documentarea studenților anului I de la Secția Biochimie Tehnologică, Facultatea de Chimie în concordanță cu programa analitică a cursului predat "Bazele Chimiei Analitice". Materialul poate fi util în egală măsură și studenților de la celelalte secții și facultăți de: biologie, farmacie, agronomie etc., care studiază chimia analitică.

Deși în momentul de față asistăm la un progres uimitor al performanțelor metodelor instrumentale de analiză și al diversității acestora, locul procedeeelor analitice este bine definit. Chimistului analist îi revine rolul esențial în efectuarea determinărilor analitice, începând cu luarea probei pentru analiză și alegerea metodei de lucru. Apoi abordarea corectă a unei anumite metode pentru atingerea unui anumit scop nu se poate rezolva, decât cu o bază teoretică și practică temeinică. De aceea scopul cursului este de a transmite studenților principiile fundamentale ale chimiei analitice, astfel încât studentul sau absolventul să poată prevedea desfășurarea procedeeelor analitice și tehnice să poată stabili în prealabil condițiile de lucru necesare, în vederea obținerii unor rezultate corecte.

Cartea cuprinde 13 capitole din care primele se referă la generalități legate de echilibrele chimice, reacțiile analitice și caracteristicile lor. Apoi în capitolul 3 "Analiza chimică" se acordă o atenție deosebită colectării și pregătirii probelor pentru analiză, interpretării și prelucrării rezultatului unei analize. Capitolul 4 este destinat soluțiilor și electroliților, unde se abordează o serie de noțiuni foarte utile în calculele ulterioare. În continuare se tratează echilibrele acido-bazice, redox, de complexare și precipitare, paralel cu principiile metodelor de analiză titrimetrică, iar în ultimul capitol variante gravimetrice.

Pe parcursul cărții principiile discutate au fost adeseori ilustrate prin exemple referitoare la biologie, analize clinice, de mediu înconjurător. De asemenea au fost date numeroase exemple de calcul, care pot fi utile studenților în rezolvarea unor probleme, etapele și aproximările matematice din chimia analitică. În acest mod se poate acumula un volum de cunoștințe util la cursurile de specializare, din anii terminali.

Rămân anticipat recunoscătoare celor care îmi vor comunica opiniile, observațiile critice cu privire la lipsurile sesizate și sugestiile destinate de a completa conținutul în viitor

Autoarea

CUPRINS

Prefață

1. Generalități

1.1. Definiție, scopul, rolul și importanța chimiei analitice.....	7
1.2. Clasificările chimiei analitice.....	9
1.2.1. Chimia analitică calitativă și cantitativă.....	9
1.2.2. Analiză anorganică și analiză organică.....	9
1.2.3. Clasificarea metodelor chimiei analitice.....	9
1.3. Echilibre chimice.....	12
1.3.1. Abordarea cinetică a echilibrului chimic. Legea acțiunii maselor.....	13
1.3.2. Concepția energetică (termodinamică) a echilibrului chimic.....	14
1.3.3. Factorii care influențează deplasarea echilibrului chimic.....	15
1.3.3.1. Efectul concentrației.....	16
1.3.3.2. Efectul presiunii.....	17
1.3.3.3. Efectul temperaturii.....	17
1.3.4. Echilibre eterogene.....	18

2. Reacții analitice. Caracteristici

2.1. Tipuri de reacții analitice.....	19
2.1.1. Reacții ionice.....	19
2.1.1.1. Reacții cu schimb de protoni (acido – bazice).....	20
2.1.1.2. Reacții de oxido-reducere (redox).....	21
2.1.1.3. Reacții cu formare de combinații complexe.....	22
2.1.1.4. Reacții de precipitare.....	22
2.1.1.5. Alte tipuri de reacții.....	23
2.1.2. Reacții de tip molecular.....	24
2.2. Caracteristicile reacțiilor analitice.....	26
2.2.1. Perceptibilitate.....	27
2.2.2. Selectivitatea.....	27
2.2.3. Sensibilitatea reacțiilor analitice.....	29
2.2.3.1. Limita de recunoaștere.....	30
2.2.3.2. Limita de diluție.....	30
2.2.3.3. Mărirea sensibilității reacțiilor analitice.....	31

3. Analiza chimică

3.1. Analiza calitativă.....	34
3.1.1. Analiza calitativă anorganică.....	34
3.1.2. Analiza calitativă organică.....	40
3.2. Analiza cantitativă.....	41
3.2.1. Colectarea probelor și pregătirea lor pentru analiză.....	42
3.2.1.1. Materiale solide.....	43
3.2.1.2. Materiale lichide.....	45
3.2.1.3. Substanțe gazoase.....	46
3.2.1.4. Păstrarea probei medii finale.....	48

3.2.1.5. Mărimea probei pentru analiză.....	48
3.2.2. Trecerea în soluție a probelor.....	49
3.2.2.1. Solubilizarea probelor anorganice.....	49
3.2.2.2. Descompunerea substanțelor organice în vederea determinării elementelor anorganice.....	53
3.2.3. Interpretarea și prelucrarea rezultatelor analizei.....	55
3.2.3.1. Exprimarea chimică.....	55
3.2.3.2. Exprimarea numerică.....	56
3.2.3.3. Prelucrarea statistică a rezultatelor analizei chimice.....	57
4. Soluții. Electroliți.....	
4.1. Tipuri de soluții.....	68
4.2. Solubilitate.....	69
4.3. Exprimarea concentrației soluțiilor.....	70
4.4. Electroliți.....	72
4.4.1. Tipuri de electroliți.....	72
4.4.2. Mecanismul disocierii electrolitice.....	72
4.4.3. Electroliți slabi în soluție.....	74
4.4.3.1. Gradul de disociere.....	74
4.4.3.2. Constantă de disociere.....	75
4.4.3.3. Legea diluției lui Ostwald.....	75
4.4.4. Electroliți tari în soluție.....	76
4.4.4.1. Activitate și factorul de activitate.....	76
4.4.4.2. Tăria ionică (forța ionică).....	79
4.4.4.3. Legătura între factorul de activitate și tăria ionică.....	80
4.4.4.4. Factorul de activitate al moleculelor neutre.....	82
4.4.4.5. Consecințele analitice ale teoriei electroliților tari. Efectul salin primar și secundar.....	83
5. Echilibre acid - bază.....	
5.1. Teorii cu privire la acizi și baze.....	85
5.1.1. Teoria ionică.....	85
5.1.2. Teoria protolitică.....	85
5.1.3. Teoria electronică.....	88
5.1.4. Teoria energostructurală.....	90
5.2. Disocierea apei. Scara de pH.....	90
5.2.1. Structura și proprietățile apei.....	90
5.2.2. Produsul ionic al apei.....	91
5.2.3. Echilibrul H^+ și OH^- în soluții apoase.....	92
5.2.4. pH, pOH. Scara de pH.....	93
5.3. Constante de disociere ale acizilor și bazelor. Tăria acizilor și bazelor.....	94
5.3.1. Disocierea acizilor slabi.....	94
5.3.1.1. Acizi monoprotici.....	94
5.3.1.2. Acizi poliprotici.....	95
5.3.2. Disocierea bazelor slabe.....	96
5.3.2.1. Monobaze.....	96
5.3.2.2. Polibaze.....	97

5.3.3. Tăria acizilor și bazelor.....	97
5.3.4. Amfioni (Zwitterioni).....	99
5.4. Relații fundamentale pentru calcularea concentrației ionilor de hidrogen.....	100
5.4.1. Bilanțul sarcinilor ionilor (regula electroneutralității).....	100
5.4.2. Bilanțul concentrației protonului (condiția protonului)....	101
5.4.3. Bilanțul concentrației substanței.....	102
5.5. Diagrame de distribuție ale acizilor slabi și bazelor slabe în soluție.....	103
5.5.1. Acizi monoprotici.....	103
5.5.2. Acizi poliprotici.....	105
5.5.3. Monobaze.....	108
5.5.4. Polibaze.....	109
5.6. Calcularea $[H_3O]^+$ în soluții de acizi și baze.....	109
5.6.1. Acizi și baze tari.....	109
5.6.1.1. Acizi tari monoprotici.....	110
5.6.1.2. Acizi tari poliprotici.....	113
5.6.1.3. Baze tari monovalente.....	113
5.6.1.4. Baze tari polivalente.....	116
5.6.2. Acizi și baze slabe.....	116
5.6.2.1. Acizi slabi monoprotici.....	116
5.6.2.2. Acizi slabi poliprotici.....	118
5.6.2.3. Baze slabe monovalente.....	119
5.6.2.4. Baze slabe polivalente.....	119
5.6.3. Amestecuri de acizi sau baze.....	120
5.6.3.1. Amestecuri de acizi tari.....	120
5.6.3.2. Amestecuri de acizi tari și acizi slabi.....	120
5.6.3.3. Amestecuri de acizi slabi.....	121
5.6.3.4. Amestecuri de baze tari.....	123
5.6.3.5. Amestecuri de baze tari și baze slabe.....	123
5.6.3.6. Amestecuri de baze slabe.....	124
5.6.4. Soluții care conțin amfioni.....	125
5.7. Hidroliza sărurilor.....	127
5.7.1. Săruri ale acizilor slabi monoprotici cu baze tari (MA)...	127
5.7.1.1. Constanta de hidroliză.....	127
5.7.1.2. Calculul $[H_3O^+]$	127
5.7.1.3. Gradul de hidroliză și procentul de hidroliză.....	128
5.7.1.4. Factorii care influențează hidroliza sării MA.....	128
5.7.2. Săruri ale acizilor tari cu baze monovalente slabe (BX)..	129
5.7.2.1. Constanta de hidroliză.....	130
5.7.2.2. Calculul $[H_3O^+]$	130
5.7.2.3. Gradul de hidroliză și procentul de hidroliză.....	130
5.7.2.4. Factorii care influențează hidroliza sării BX.....	131
5.7.3. Săruri ale acizilor slabi cu baze slabe (BA).....	132
5.7.3.1. Constanta de hidroliză.....	132
5.7.3.2. Calculul $[H_3O^+]$	132

5.7.3.3. Gradul de hidroliză și procentul de hidroliză.....	133
5.7.3.4. Factorii care influențează hidroliza sării BX.....	133
5.7.4. Săruri care provin de la acizi poliprotici slabi.....	134
5.7.4.1. Săruri acide (MHA).....	134
5.7.4.2. Săruri neutre (M_nA).....	136
5.7.5. Săruri care provin de la bazelor polivalente slabe.....	137
5.7.5.1. Săruri bazice (BOHX).....	137
5.7.4.2. Săruri neutre (MX_n).....	137
5.7.6. Săruri care provin de la acizi poliprotici slabi cu baze slabe.....	138
5.7.6.1. Săruri de tip (HB) HA.....	138
5.7.6.2. Săruri de tip (HB) ₂ A.....	139
5.8. Soluții tampon de pH.....	141
5.8.1. Mecanismul de funcționare.....	141
5.8.2. Calcularea $[H_3O^+]$ în soluții tampon.....	142
5.8.2.1. Tampon HA + MA.....	142
5.8.2.2. Tampon BOH + BX.....	143
5.8.3. Capacitate tampon.....	144
5.8.4. Indice de tamponare.....	144
5.8.5. Importanța soluțiilor tampon.....	145
6. Titrimetria prin reacții de neutralizare sau acido-bazică	
6.1. Noțiuni introductive în titrimetrie.....	146
6.2. Alegerea titrantului în titrimetria bazată pe reacții cu schimb de protoni.....	149
6.3. Indicatori acido-bazici sau de pH.....	150
6.3.1. Indicatori acido-bazici de culoare.....	150
6.3.1.1. Teorii cu privire la funcționarea indicatorilor de culoare	150
6.3.1.2. Interval de viraj.....	151
6.3.1.3. Amestecuri de indicatori.....	153
6.3.1.4. Indicatori universali.....	154
6.3.2. Indicatori acido-bazici fluorescenți.....	154
6.3.3. Indicatori de adsorbție.....	154
6.3.4. Indicatori turbidimetrici (coloizi).....	156
6.3.5. Soluții de comparație.....	157
6.4. Curbele de titrare ale acizilor și bazelor tari.....	157
6.4.1. Titrarea unui acid tare cu o bază tare.....	157
6.4.1.1. Curba de titrare.....	158
6.4.1.2. Factorii care influențează titrarea.....	160
6.4.1.3. Titrare record.....	162
6.4.1.4. Eroarea de titrare.....	162
6.4.2. Titrarea unei baze tari cu un acid tare.....	163
6.4.2.1. Curba de titrare.....	163
6.4.2.2. Eroarea de titrare.....	165
6.5. Curbele de titrare ale acizilor slabi și bazelor slabe.....	166
6.5.1. Titrarea unui acid monoprotic cu o bază tare.....	166
6.5.1.1. Curba de titrare.....	166

6.5.1.2. Factorii care influențează titrarea	171
6.5.1.3. Eroarea de titrare	173
6.5.2. Titrarea unei baze slabe monovalente cu un acid tare.....	174
6.5.2.1. Curba de titrare.....	174
6.5.2.2. Factori care influențează titrarea.....	177
6.5.2.3. Eroarea de titrare.....	177
6.5.3. Titrare acizilor poliprotici slabi cu baze tari.....	178
6.5.3.1. Titrarea acidului diprotic slab (H_2A).....	180
6.5.3.2. Titrarea unui acid poliprotic slab H_nA cu o bază tare...	182
6.5.4. Titrare polibazelor slabe cu un acid tare.....	188
6.5.4.1. Titrarea unei bibaze slabe $B(OH)_2$	188
6.5.4.2. Titrarea polibazei $B(OH)_n$	191
6.5.5. Titrarea unui acid slab cu o bază slabă.....	193
6.5.5.1. Curba de titrare.....	193
6.5.5.2. Eroarea de titrare.....	196
6.5.6. Titrarea unei baze slabe cu un acid slab.....	197
6.5.6.1. Curba de titrare.....	197
6.5.6.2. Eroarea de titrare.....	198
6.6. Calcul tabelar al curbelor de titrare acido-bazice.....	198
6.7. Curbele de titrare ale amestecurilor de acizi sau baze.....	204
6.7.1. Amestecuri de acizi	204
6.7.1.1. Acizi tari în amestec.....	204
6.7.1.2. Acizi tari în amestec cu acizi slabi.....	204
6.7.1.3. Acizi tari în amestec.....	206
6.7.2. Amestecuri de baze.....	209
6.7.2.1. Baze tari în amestec.....	209
6.7.2.2. Baze tari în amestec cu baze slabe.....	209
6.7.2.3. Baze slabe în amestec.....	210
6.8. Curbele de titrare ale sărurilor.....	211
6.8.1. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă cu baze tari.....	211
6.8.1.1. Săruri cu hidroliză acidă care provine de la baze monovalente slabe (BX).....	211
6.8.1.2. Săruri cu hidroliză acidă ale bazelor polivalente slabe (BX_n) cu acizi tari.....	214
6.8.2. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor slabi ..	215
6.8.2.1. Săruri cu hidroliză alcalină ale acizilor monoprotici slabi (MA).....	215
6.8.2.2. Săruri cu hidroliză alcalină ale acizilor poliprotici slabi..	218
6.9. Titrimetria prin reacții acido-bazice în mediu neapos.....	219
6.9.1. Solvenți.....	219
6.9.1.1. Principalele efecte ale solvenților.....	219
6.9.1.2. Clasificarea solvenților.....	220
6.9.1.3. Reacția de protoliză.....	221
6.9.1.4. Exprimarea cantitativă a proprietăților acido-bazice în solvenți neapoși.....	223
6.9.1.5. Modificarea tăriei acido-bazice în solvenții neapoși.....	224
6.9.2. Titrarea în mediu neapos.....	226

6.9.2.1. Curba de titrare a unui acid slab HA în mediu neapos...	229
6.9.2.2. Curba de titrare a unei baze slabe B în mediu neapos	230
6.9.3. Aplicații.....	
6.10. Titrări în soluții de micle (cu surfactanți).....	234
7. Echilibre redox	
7.1. Potențial redox.....	235
7.1.1. Ecuația lui Nernst.....	236
7.1.2. Potențial redox normal	236
7.1.3. Potențial redox formal (condițional).....	236
7.1.4. Dependența potențialului redox de temperatură.....	239
7.1.5. Dependența potențialului redox de concentrația speciilor din sistem.....	239
7.2. Rolul electronului într-un proces redox.....	242
7.2.1. Electronul hidratat e^- (aq).....	242
7.2.2. Electronul ca participant al reacției redox.....	242
7.2.3. pe.....	243
7.3. Amfoliți redox.....	244
7.4. Stabilitatea sistemelor redox în apă.....	245
7.5. Echivalentul gram în reacțiile redox.....	246
7.6. Soluții tampon redox.....	246
7.7. Constanta de echilibru redox.....	248
7.8. Echilibre competitive.....	250
7.8.1. Echilibre competitive de precipitare	250
7.8.2. Echilibre competitive de complexare.....	253
7.8.3. Echilibre competitive protolitice.....	257
7.9. Caracterizarea sistemelor redox prin alți parametri dependenți de pH.....	
7.9.1. rH.....	259
7.9.2. pOx.....	262
7.9.3. rO.....	264
8. Titrimetria prin reacții redox	
8.1. Calculul raportului concentrațiilor speciilor la punctul de echivalență	265
8.2. Calculul potențialului la punctul de echivalență în titrările redox.....	266
8.3. Alegerea titrantului	267
8.4. Calculul curbei de titrare prin reacții redox.....	268
8.4.1. Titrarea unui reducător cu un oxidant.....	269
8.4.1.1. Calculul prin intermediul potențialului E.....	269
8.4.1.2. Calculul prin exponent redox.....	273
8.4.1.3. Abordarea generală a curbei de titrare prin calcul tabelar	273
8.4.2. Titrarea unui oxidant cu un reducător	276
8.4.2.1. Calculul prin intermediul potențialului E.....	276
8.4.2.2. Calculul prin intermediul exponentului redox...	280
8.4.3. Titrarea amestecurilor de reducători.....	281
8.4.4. Titrarea amestecurilor de oxidanți.....	285

8.5. Indicatori redox.....	291
8.5.1. Indicatori redox de culoare	291
8.5.2. Indicatori redox reactivi ai ionilor.....	293
8.5.3. Indicatori redox turbidimetrici.....	295
8.5.4. Indicatori redox de fluorescență	295
8.5.5. Indicatori redox ireversibili.....	296
8.5.6. Indicarea sfârșitului titrării fără consum de reactiv.....	297
8.5.7. Indicarea sfârșitului titrării cu punct final extras.....	297
8.5.8. Autoindicarea	298
8.5.9. Alegerea indicatorului în titrarea redox.....	298
8.6. Eroarea de titrare în titrimetria redox.....	299
8.6.1. Titrarea reducătorilor cu oxidanți.....	299
8.6.2. Titrarea oxidanților cu reducători.....	300
8.7. Reactivi comuni utilizați în titrimetrie.....	302
8.7.1. Modificarea stării de oxidare a analitului.....	302
8.7.1.1. Preoxidarea.....	302
8.7.1.2. Prereducerea.....	303
8.7.2. Oxidare cu permanganat de potasiu.....	304
8.7.3. Oxidarea cu Ce(IV).....	306
8.7.4. Oxidarea cu dicromat de potasiu.....	306
8.7.5. Metode care implică iodul	307
8.7.5.1. Aplicații analitice ale iodului.....	307
8.7.5.2. Metode iodometrice	310
8.7.6. Analiza compușilor organici cu acid periodic.....	310
9. Echilibre în soluții de complecși.....	311
9.1. Reacții de complexare.....	311
9.2. Stabilitatea combinațiilor complexe.....	314
9.2.1. Constanta de stabilitate.....	314
9.2.2. Concentrația la echilibru a complexului și a speciilor constituente	315
9.2.3. Analogia dintre reacțiile de complexare și reacțiile cu schimb de protoni.....	316
9.2.4. Concentrația diverselor specii existente în soluție la o anumită valoare a lui M și L.....	316
9.2.5. Indicele mediu de coordinare (n) Bjerrum.....	318
9.2.6. Calcularea concentrațiilor de echilibru.....	320
9.3. Soluții tampon metalici.....	323
9.4. Aplicații ale combinațiilor complexe în chimia analitică.....	324
10. Titrimetria prin reacții cu formare de complecși.....	326
10.1. Complexometria.....	326
10.1.1. Tipuri de reacții care conduc la formarea complecșilor în trepte.....	326
10.1.2. Curba de titrare.....	328
10.1.3. Eroarea de titrare.....	328
10.2. Complexonometria.....	329

10.2.1. Alegerea titrantului	329
10.2.2. Complexoni.....	
10.2.3. Stabilitatea complexonaților.....	333
10.2.4. Curba de titrare complexonometrică.....	335
10.2.4.1. Titrarea cationilor cu complexoni.....	335
10.2.4.2. Abordarea generală a curbei de titrare complexonometrice prin calcul tabelar.....	339
10.2.4.3. Titrarea complexonilor cu cationi.....	340
10.2.5. Indicatori complexonometrici.....	341
10.2.5.1. Indicatori metalocromici.....	341
10.2.5.2. Indicatori redox.....	344
10.2.5.3. Indicarea fotochimică.....	346
10.2.5.4. Indicarea cu punct final extras.....	
10.2.5.5. Intervalul de viraj al indicatorului complexonometric	346
10.2.6. Eroarea de titrare în titrimetria cu complexoni.....	348
10.2.6.1. Titrarea cationilor cu complexoni.....	348
10.2.6.2. Titrarea complexonilor cu cationi.....	
10.2.7. Tehnici de titrare cu complexon.....	350
10.2.7.1. Dozarea cationilor.....	350
10.2.7.2. Dozarea anionilor	352
10.2.7.3. Dozarea substanțelor organice.....	353
11. Echilibre de precipitare	
11.1. Solubilitatea intrinsecă.....	355
11.2. Produs de activitate. Produs de solubilitate.....	356
11.3. Solubilitatea precipitatelor în absența altor electroliți.....	357
11.4. Factori care influențează precipitarea completă.....	358
11.4.1. Efectul ionului comun.....	358
11.4.2. Efectul salin.....	360
11.4.3. Solubilitatea precipitatului.....	361
11.4.4. Influența concentrației ionilor de hidrogen	361
11.4.4.1. Precipitarea și separarea cationilor sub formă de sulfuri.....	362
11.4.4.2. Precipitarea și separarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi.....	364
11.4.5. Formarea de complecși.....	367
11.4.6. Gradul de disociere al reactivului precipitant.....	367
11.4.7. Hidroliza reactivului precipitant	367
11.4.8. Formarea soluțiilor coloidale.....	367
11.4.8.1. Precipitate coloidale.....	368
11.4.8.2. Coagularea coloizilor.....	370
11.4.8.3. Peptizarea.....	371
11.4.9. Influența solvenților	372
11.4.10. Influența temperaturii.....	372
11.4.11. Influența timpului.....	372
11.5. Precipitarea fracționată.....	372
11.6. Solubilizarea unui precipitat prin trecerea lui într-o formă	373

mai solubilă.....	
11.7. Echilibre competitive.....	374
11.7.1. Echilibre competitive acido-bazice.....	374
11.7.2. Echilibre competitive de complexare.....	379
11.7.2.1. Complexarea cu exces de ion comun.....	379
11.7.2.2. Complexarea cu ligand străin.....	386
11.7.3. Echilibre redox competitive.....	388
12. Titrimetria prin reacții de precipitare	
12.1. Titrarea cationilor cu anioni.....	391
12.1.1. Reacții de titrare care conduc la formarea precipitatelor de tip MA.....	391
12.1.2. Reacții de titrare care conduc la formarea precipitatelor de tip M_nA_m	395
12.2. Titrarea anionilor cu cationi.....	397
12.3. Titrarea amestecurilor de halogenuri cu azotat de argint.....	398
12.4. Indicarea sfârșitului titrării în titrimetria prin precipitare.....	400
12.4.1. Indicatori reactivi ai ionilor.....	400
12.4.1.1. Indicatori externi.....	400
12.4.1.2. Indicatori interni.....	400
12.4.2. Indicatori redox.....	405
12.4.3. Indicatori de adsorbție.....	406
12.4.3.1. Mecanismul schimbării de culoare al indicatorilor de adsorbție.....	406
12.4.3.2. Tipuri de indicatori de adsorbție.....	408
12.5. Eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare.....	410
12.5.1. Titrarea anionilor.....	410
12.5.2. Titrarea cationilor.....	412
12.6. Aplicații ale titrimetriei prin reacții de precipitare.....	413
13. Gravimetria	
13.1. Principiul metodei.....	415
13.2. Precipitarea.....	416
13.2.1. Etapele și mecanismul formării precipitatelor.....	416
13.2.2. Contaminarea precipitatelor.....	419
13.2.2.1. Coprecipitarea.....	419
13.2.2.2. Postprecipitarea.....	422
13.2.3. Îmbătrânirea sau maturarea precipitatelor.....	422
13.2.4. Precipitarea din soluții omogene.....	423
13.2.5. Reguli de precipitare.....	425
13.3. Filtrarea și spălarea precipitatelor.....	426
13.4. Uscarea și calcinarea precipitatelor.....	429
13.5. Calculul rezultatului analizei gravimetrice.....	430
13.5.1. Analiza directă.....	430
13.5.2. Analiza indirectă.....	431
13.6. Agenți de precipitare.....	431
13.6.1. Agenți de precipitare anorganici.....	432
13.6.2. Agenți de precipitare organici.....	432

13.6.2.1. Avantajele reactivilor organici de precipitare.....	433
13.6.2.2. Tipuri de compuși coordinativi folosiți în gravimetrie..	434
13.6.2.3. Compuși de tip sare.....	438
13.7. Exemplificări de dozări gravimetrice.....	439
13.7.1. Determinarea gravimetrică a lipidelor totale din ser....	439
13.7.2. Determinarea ureei din ser cu xanthidrol.....	439
13.7.3. Analiza gravimetrică prin volatilizare.....	440
13.7.3.1. Metode directe	440
13.7.3.2. Metode indirecte.....	442
BIBLIOGRAFIE.....	444

1. GENERALITĂȚI

1.1. DEFINIȚIE, SCOPUL, ROLUL ȘI IMPORTANȚA CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică este ramura chimiei, care se ocupă cu caracterizarea, controlul calitativ și cantitativ al substanțelor și materialelor, în ceea ce privește compoziția elementară, grupe funcționale și structură. La Conferința europeană de chimie analitică "Euroanalysis VIII" din 1993 care a avut loc la Edinburgh, s-a dat o definiție care poate fi considerată atotcuprinzătoare:

Chimia analitică este disciplina științifică, care dezvoltă și aplică metodele, instrumentele și strategiile pentru a obține informații asupra compoziției, structurii și stărilor energetice ale materiei, în spațiu și timp.

Baza științifică a chimiei analitice s-a format prin elaborarea unor teorii proprii precum și prin adaptarea la nevoile chimiei analitice a unor teorii ale altor ramuri ale chimiei (anorganică, organică, chimie fizică) precum și a altor științe (fizică, matematică).

Scopul chimiei analitice este obținerea unor serii de informații bine precizate asupra substanței studiate, fiind cu totul indiferent care sunt metodele pe care analistul le folosește, pentru a ajunge în posesia acestor informații. Condiția care se impune este ca metoda aleasă să furnizeze datele solicitate cu maxim randament, precizie și economicitate. În acest scop, la rezolvarea unei probleme date, chimia analitică modernă își concentrează toate posibilitățile, utilizând toate realizările chimiei teoretice și ale tehnicii instrumentale.

Se constată un efort al societăților avansate din punct de vedere tehnologic în direcția estimării, monitorizării și controlului speciilor chimice. Această cerință pentru informarea analitică se aplică în diverse sectoare de activitate. Sistemele chimice și fizice cu care se întâlnește un chimist analist prezintă în general grade deferite de complexitate, încât el trebuie să fie capabil să cerceteze probe organice sau anorganice, compuși de natură metalurgică, biochimică, farmaceutică, poluanți din mediu etc. Analistul trebuie să fie capabil să aleagă metoda optimă, funcție de natura probei și presupune o amplă documentare și o bogată experiență.

Chimia analitică la fel ca și alte ramuri ale chimiei sau a altor științe a cunoscut o evoluție rapidă. În prezent diverse discipline ca biofizica, biologia celulară, chimia fizică aflate într-o continuă dezvoltare au înregistrat succese și datorită perfecționării metodelor analitice.

În procesele productive rolul chimiei analitice este acela de a

În procesele productive rolul chimiei analitice este acela de a asigura controlul de calitate ceea ce permite menținerea proceselor tehnologice, la un nivel calitativ și cantitativ corespunzător pe baza unui control sistematic al parametrilor fizico-chimici și tehnologici. În această privință au fost elaborate metode automate, prin folosirea unei aparaturi adecvate procesului tehnologic (aparate spectrale, cromatografe etc., cuplate cu calculatoare).

Importanța chimiei analitice, privită prin prisma legăturilor cu domeniile științifice înrudite poate fi ilustrată prin contribuția sa însemnată la dezvoltarea metodelor aplicate în analizele clinice, în cercetarea farmaceutică, în controlul de calitate, în analizele privind mediul înconjurător, cercetări criminalistice, știința materialelor, oceanografie, geologie și o multitudine de alte exemple.

În analizele clinice s-a constatat un progres de la analiza calitativă a unor componenți în probele recoltate pentru analiză, la analiza cantitativă, rezultatele fiind utile în scopul precizării unui diagnostic. În mod curent peste un miliard de probe se execută anual în laboratoarele medicale, ele fiind în creștere continuă. Majoritatea acestor teste se execută pe probe de sânge și urină și includ determinarea glucozei, ureei, proteinelor, sodiului, calciului, $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, acidului uric și a pH-ului. Rezultatele obținute sunt comparate cu valorile normale tabelate. Analizele clinice nu se limitează numai la astfel de determinări generale, ci presupun multe alte aspecte și important este faptul că se pot determina cu exactitate boli metabolice specifice, care odată detectate, ulterior pot fi tratate.

Nu se poate neglija aportul analizei chimice în industria farmaceutică, când calitatea medicamentelor fabricate trebuie să fie controlată atent. Ușoare modificări în compoziția sau puritatea medicamentului pot afecta valoarea terapeutică. De asemenea în studiile farmaceutice este necesar să se stabilească proprietățile sau valoarea terapeutică a unor medicamente noi. Se apelează la metode sensibile și precise pentru analiza produșilor de descompunere apăruiți în diversele stadii ale metabolismului. Astfel se poate stabili doza medicamentului administrat și toxicitatea lui.

Analiza mediului este fără îndoială una din direcțiile deosebite ale analizei chimice prin prisma protecției mediului. Pe măsură ce societatea umană a progresat s-au produs modificări chimice, fizice și biologice în mediul înconjurător (aer, apă, sol). Analiza acestuia precizează în ce măsură aceste transformări au fost provocate de oameni, dar conduce și la căile de control și ameliorare a calității mediului înconjurător.

1.2. CLASIFICĂRILE CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică nu trebuie confundată cu analiza chimică. Este evident din cele prezentate anterior ca știința chimia analitică cuprinde dezvoltarea bazelor teoretice ale metodelor de separare și analiză, elaborare de metode noi. Analiza chimică se ocupă cu aplicarea metodelor de analiză în practică.

1.2.1. CHIMIA ANALITICĂ CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ

Chimia analitică se împarte în două ramuri mari: chimia analitică calitativă și chimia analitică cantitativă

Compoziția unei substanțe, caracterizarea ei poate fi făcută sub două aspecte principal diferite. Sub aspect calitativ scopul este de a identifica natura constituienților unei probe atomi, ioni, molecule. Investigații de această natură formează obiectul chimiei analitice calitative. Pe de altă parte substanțele pot fi studiate sub aspect cantitativ când se determină cantitatea relativă a componentilor identificați. Preocupările de acest gen formează domeniul chimiei analitice cantitative. În cursul analizei sistematice a unei substanțe necunoscute analiza calitativă precede în mod logic cea cantitativă.

1.2.2. ANALIZĂ ANORGANICĂ ȘI ANALIZĂ ORGANICĂ

În funcție de natura substanțelor analizate se obține o clasificare a analizei în: anorganică și organică.

Analiza tuturor elementelor care intră în compoziția substanțelor anorganice constituie analiza anorganică. Analiza unor elemente care intră în compoziția unor substanțe organice: S, C, N, O, H și analiza grupelor funcționale constituie analiza organică (analiză elementală, respectiv analiză funcțională).

1.2.3. CLASIFICAREA METODELOR CHIMIEI ANALITICE

Metodele chimiei analitice se pot clasifica după scopul urmărit în două mari categorii: metode de separare și metode de analiză.

Cele mai importante metode de separare sunt: cristalizarea, distilarea, precipitarea, extracția, cromatografia, electroforeza, topirea zonală etc. Se poate afirma că nici o metodă de analiză nu conduce la o evaluare corectă a componentilor, fără să fie precedată de o separare. Cu cât proba supusă analizei este mai complexă, cu atât analiza este mai dificilă, datorită interferențelor produse de substanțele coprezente în probă și nu poate fi abordată fără o prealabilă izolare pe fracțiuni.

În toate procedeele analitice se impune o discriminare netă, între etapa separării și cea a determinării. Există unele tehnici analitice cum sunt cromatografia de gaze, cromatografia de lichide de înaltă

sunt cromatografia de gaze, cromatografia de lichide de înaltă performanță, care apelează la dispozitive pentru îndeplinirea ambelor funcții, asociind separarea cu determinarea. Totuși și în aceste procedee cele două etape nu se pot confunda, etapa determinării reflectând eficiența separării, al cărui obiectiv major este acela de a fracționa, până la nivelul eliminării interferențelor. În probele cu o complexitate moderată uneori interferențele pot fi eliminate fără separare utilizând agenți auxiliari de complexare pentru mascare, sau reactivi care modifică starea de oxidare a ionilor jenanți.

Metodele de analiză se împart în: metode chimice (sau clasice) și metode instrumentale (fizice, fizico-chimice). Metodele chimice de analiză folosesc direct sau indirect măsurarea masei. Metodele instrumentale de analiză folosesc măsurarea unor proprietăți fizice dependente de masă (culoarea, potențial etc.) sau independente de masă (de exemplu densitatea, indicele de refracție). Metodele chimice de analiză sunt: metodele gravimetrice și metodele titrimetrice. Aceste metode vor fi tratate extensiv pe parcursul acestui curs.

În analiza gravimetrică componentul care trebuie determinat (A) este precipitat complet cu ajutorul unui exces de soluție de reactiv (B), iar precipitatul obținut (D) se cântărește ca atare, sau sub o altă formă stabilă. Dacă se consideră reacția:



din cantitatea de precipitat D se poate determina cantitatea constitutentului B conținut în proba analizată.

În analiza titrimetrică se determină cantitativ diferiți componenți prin adaosul unui reactiv de concentrație cunoscută și în volum exact măsurat, volum necesar pentru ca reacția să aibă loc cantitativ. Dacă se consideră reacția generală de mai sus se poate determina cantitatea lui A dintr-un anumit volum de soluție, utilizând o soluție B de concentrație cunoscută și în volum exact măsurat adăugat treptat, până la îndeplinirea cantitativă a reacției, indicată cu ajutorul unor substanțe numite indicatori.

Metodele instrumentale de analiză funcție de proprietatea fizică măsurată se împart în: optice, electrochimice, termice, magnetice, radiochimice etc.

După cantitatea de substanță și volumul luate în lucru se face o clasificare a metodelor de analiză conform tabelui 1. Aceasta a fost propusă de IUPAC (Internațional Union of Pure and Applied Chemistry).

Dacă la scara macro reacțiile se efectuează în eprubete obișnuite (macro), precipitatele se filtrează, la scară micro reacțiile se efectuează pe hârtie de filtru, plăcuță de microscop sau în eprubete iar separarea

precipitatelor se face prin centrifugare. La scara submicro, reacțiile se efectuează în tuburi capilare, iar observarea la microscop.

Tabelul 1. – Clasificarea metodelor de analiză după cantitatea și volumul probei luate în lucru.

Metoda de lucru		Cantitatea de substanță luată în lucru (g)	Volumul de soluție (ml)
Denumirea clasică	Denumirea nouă		
macro	gramică	$x \cdot 10^0 - x \cdot 10^{-1}$	$x \cdot 10^1 - x \cdot 10^2$
semimicro	centrigramică	$x \cdot 10^{-2}$	$x \cdot 10^0$
micro	miligramică	$x \cdot 10^{-3}$	$x \cdot 10^{-1}$
ultramicro	microgramică	$x \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-6}$	$x \cdot 10^{-3} - x \cdot 10^{-5}$
submicro	nanogramică	$x \cdot 10^{-7} - x \cdot 10^{-9}$	$x \cdot 10^{-6} - x \cdot 10^{-8}$
subultramicro	picogramică	$x \cdot 10^{-10} - x \cdot 10^{-12}$	$x \cdot 10^{-9}$

(microgram (μg) $1\mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$; nanogram (ng) $1\text{ng} = 10^{-9}\text{g}$; picogram (pg) $1\text{pg} = 10^{-12}\text{g}$, x - are valori între 1 și 10).

O altă mărime caracteristică a unei metode de analiză este aceea a cantității relative a componentilor din probă (tab. 2). Componentii prezenți în cantități $> 1\%$ se numesc componentii principali, iar cei prezenți între 1% și $0,01\%$ se numesc secundari. Componentii principali și cei secundari se numesc macrocomponentii. Componentii prezenți într-o proporție mai redusă decât $0,01\%$ se numesc microcomponentii sau urme (Fig.1).

Tabelul 2 – Indicarea cantităților relative a componentilor din probă.

Raportul		Notarea	Denumirea
în valoarea absolută	în %		
1:100 10^{-2}	1	%	
10^{-3}	10^{-1}	‰ p.p.t.	parts per thousand
10^{-6}	10^{-4}	p.p.m.	parts per million
10^{-9}	10^{-7}	p.p.b.	parts per billion

De fapt urmele corespund unei specii, prezentă în probă în proporție ($10^{-2} - 10^{-8}\%$) care reprezintă $10^{-2} - 10^{-4}$ p.p.m. iar valorile inferioare corespund ultraurmelor (de ex. picourmele ($10^{-10} - 10^{-13}$ p.p.m.).

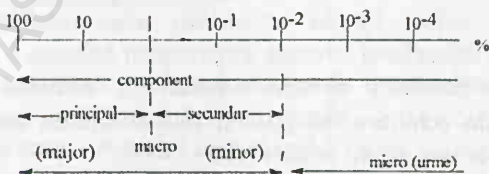
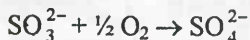


Fig. 1. Cantitatea relativă a componentilor din probă.

1.3. ECHILIBRE CHIMICE

Există două categorii de reacții: reversibile și ireversibile. Reacțiile care se petrec cu un randament de 100% sunt ireversibile, iar cele cu un randament mai mic de 100% se numesc reversibile sau parțiale. Un exemplu de reacție ireversibilă este oxidarea sulfitului cu oxigenul atmosferic:



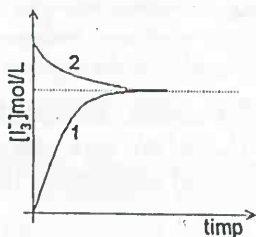
De asemenea arderea substanțelor organice cu formare de apă și dioxid de carbon reprezintă procese ireversibile. Ireversibilitatea în scrierea reacțiilor chimice este indicată de săgeată într-un singur sens $\rightarrow$.

Majoritatea reacțiilor în mediu gazos sau soluție decurg în ambele sensuri, la un moment dat stabilindu-se un echilibru chimic între, produșii finali și cei intrați în reacție. Acestea se numesc reacții reversibile. De exemplu reacția de reducere a ionilor ferici de către iodură este o reacție reversibilă:



Dacă se amestecă 0,2 moli Fe^{3+} și 0,3 moli I^- (volumul final 1 litru) se poate urmări în timp avansarea reacției prin determinarea intensității colorației galbene a soluției datorate I_3^- formați. Se constată conform fig.2. că are loc o creștere a concentrației acestor ioni, până când se atinge o valoare maximă de 0,0866 mol/L într-un timp foarte scurt, după care această valoare rămâne constantă (fig. 2 curba 1). Reacția (1) poate fi realizată și în sens invers amestecând 0,2 moli Fe^{2+} și 0,1 moli I_3^- , când concentrația ionilor I_3^- scade rapid până la valoarea de 0,0866 mol/L (fig. 2 curba 2).

Fig. 2. Variația în timp a concentrației ionilor I_3^-



O astfel de reacție este o reacție reversibilă și la 0,0866 mol/L I_3^- se atinge starea de echilibru. În general reversibilitatea este indicată în ecuațiile chimice prin săgeți în sens invers $\rightleftharpoons$.

Cu excepția reacțiilor ireversibile, toate reacțiile chimice sunt reacții de echilibru. La unele reacții însă echilibrul este atât de deplasat

spre dreapta, deci către formarea produșilor de reacție, încât astfel de reacții se consideră practic totale și pot fi utilizate în analiza chimică. Echilibrul chimic care se stabilește în reacțiile reversibile poate fi descris în termeni cinetici sau termodinamici.

1.3.1. ABORDAREA CINETICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC.

LEGEA ACȚIUNII MASELOR

Se consideră un proces reversibil general în care două specii chimice A și B (ioni sau molecule) pot reacționa chimic pentru a forma speciile C și D conform reacției:



Vitezele de reacție în cele două sensuri se notează v_1 și v_2 .

Viteza reacției de formare a produșilor C și D

$$v_1 = k_1[A] \cdot [B] \quad (3)$$

iar viteza reacției dintre C și D este:

$$v_2 = k_2[C] \cdot [D] \quad (4)$$

Mărimile incluse între paranteze pătrate reprezintă concentrațiile molare la echilibru ale reactanților, iar k_1 și k_2 sunt constante de proporționalitate, care poartă numele de constante de viteză sau viteze specifice.

La echilibru $v_1 = v_2$, deci:

$$k_1 [A][B] = k_2 [C][D] \text{ sau } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (5)$$

$\frac{k_1}{k_2}$ raportul a două constante este de asemenea o constantă = K

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (6)$$

Aceasta este expresia matematică a legii acțiunii maselor sau legea lui Guldberg și Waage (1867), fiind exprimarea cantitativă a legii fundamentale a echilibrului chimic.

Legea echilibrului chimic se enunță astfel: într-o reacție reversibilă, la o anumită temperatură, raportul produsului concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție față de produsul concentrațiilor substanțelor care intră în reacție este constant.

Pentru cazul general al unei reacții:



$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (8)$$

unde: K – constanta clasică de echilibru și are o anumită valoare la o anumită temperatură. Dimensiunea lui K depinde de diferența sumei puterilor din relația (8).

Pentru reacția de echilibru:



$$K = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}] \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (10)$$

Apa este partenerul de reacție frecvent în reacțiile chimice. Concentrația ei molară este 55,4 mol/L. Se consideră constantă și se include în constanta de echilibru și de obicei nu apare în expresia legii acțiunii maselor. Astfel pentru echilibrul:

$$K = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}] \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}] \cdot [\text{I}_2]} \quad (11)$$

Valoarea lui K din relația (11) este de 55,4 ori mai mare față de cea precedentă (10) iar dimensiunea se modifică corespunzător.

Legea este valabilă atât pentru soluții cât și pentru gaze. La gaze în locul concentrațiilor componentilor echilibrului se folosesc presiunile lor parțiale notate cu P, legea luând următoarea formă:

$$K_p = \frac{P_C^p \cdot P_D^q}{P_A^m \cdot P_B^n} \quad (12)$$

unde K_p este constanta de echilibru funcție de presiune (exprimată în atmosfere).

Deoarece la echilibru vitezele cu care decurge procesul în cele două sensuri sunt egale echilibrul este dinamic. Legea echilibrului chimic descrie starea de echilibru, dar nu dă indicații asupra mecanismului procesului. Oricât de complicat ar fi acesta constanta de echilibru se calculează ținând cont de reacția chimică globală.

1.3.2. CONCEPȚIA ENERGETICĂ (TERMODINAMICĂ) A ECHILIBRULUI CHIMIC

Termodinamic echilibrul chimic se definește ca o stare de maximă stabilitate, înțeleasă ca un fenomen dinamic, care este rezultatul egalizării unor procese contrare. Ținând cont de comportarea

electrolitilor tari în soluție sau a electrolitilor slabi în soluții concentrate, este necesară de a se apela la concentrația efectivă a ionilor din soluție, adică la activitate (vezi cap.4.4.4.1). Dacă se utilizează activitățile în locul concentrațiilor, pentru constanta de echilibru se obține o expresie mai riguroasă, care se poate aplica în toate cazurile când avem un proces reversibil.

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \quad (13)$$

unde: K_T – constanta termodinamică de echilibru

Un sistem se transformă printr-o reacție chimică în alt sistem cu o energie mai mică. Substanțele reacționează până se atinge starea de echilibru caracterizată printr-un conținut minim de energie. Energia totală a unui sistem chimic este reprezentată printr-un parametru termodinamic, denumit energia Gibbs, care este în funcție de concentrația tuturor speciilor din sistem.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_T \quad (14)$$

unde: ΔG^0 este energia standard Gibbs; R – constanta gazelor; T – temperatura în grade Kelvin.

Decurg spontan reacțiile la care $\Delta G < 0$. La echilibru $\Delta G = 0$ și :

$$G^0 = -RT \ln K_T \quad (15)$$

Prin urmare, constantele de echilibru pot fi calculate cu ajutorul energiei standard Gibbs. Între energia Gibbs și funcțiile de stare, entalpia (H) și entropia (S), există relația:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

O reacție are o forță motoare mare fie atunci când termenul ΔH are o valoare negativă mare, fie când $T\Delta S$ are o valoare pozitivă mare. Pentru majoritatea reacțiilor analitice produsul $T\Delta S$ este mic (în jur de 2 Kcal/mol), deci căldura negativă (exotermă) și mare va favoriza reacția.

Variația energiei Gibbs, valoarea constantei de echilibru constituie indicii dacă o reacție poate avea loc, dar nu dau nici o indicație asupra vitezei reacției. Practic mărirea vitezei unei reacții se realizează cu catalizatori.

1.3.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ DEPLASAREA ECHILIBRULUI CHIMIC.

Echilibrele chimice sunt determinate de trei factori: concentrație, presiune și temperatură. Primii doi factori produc o deplasare a

deplasare a echilibrului chimic, iar temperatura modifică și valoarea constantei de echilibru. Efectul schimbărilor în concentrației, presiune și temperatură a unui sistem în echilibru, este cuprins într-un principiu foarte general, cunoscut ca principiul lui Le Chatélier și care se poate enunța astfel: dacă asupra unui sistem aflat în echilibru stabil, se exercită o acțiune exterioară prin modificarea echilibrului, acesta se va deplasa astfel ca să micșoreze efectul forței exterioare.

1.3.3.1. Efectul concentrației

Dacă o reacție este la echilibru pentru răspunsul sistemului aflat în echilibru, la constrângerea exercitată asupra sa distingem două situații:

- reacția se deplasează la dreapta când se adaugă reactanți (sau produși se îndepărtează).
- reacția se deplasează la stânga când se adaugă produși de reacție (sau se înlătură reactanți);

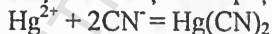
Îndepărtarea produșilor de reacție, care asigură un randament de reacție mare se poate realiza pe mai multe căi:

- Una din substanțele rezultate este greu solubilă și prin precipitare se scoate din echilibru. Există nenumărate exemple de reacții de precipitare. Uneori descreșterea solubilității precipitatelor au loc la adăugarea de alcool.
- Unul din produși de reacție este volatil și pe măsură ce se formează părăsește sistemul:



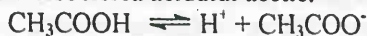
iar creșterea temperaturii favorizează reacția.

- Unul dintre produșii de reacție este puțin disociat:



- Îndepărtarea din sistem a produșilor prin extracție cu un solvent selectiv.

Retrogradarea echilibrului, adică deplasarea lui la stânga are importanță în dizolvarea precipitatelor, la retrogradarea disocierii unor electroliți slabi. De exemplu disocierea acidului acetic:



se poate retrograda în prezența unui acid tare sau a ionului acetat.

Pentru practica analitică importantă este retrogradarea disocierii hidrogenului sulfurat:



pentru care:

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (18)$$

Disocierea H_2S este influențată de concentrația ionilor de hidrogen. Mărind concentrația lor prin adăugare de acid tare, echilibrul se va deplasa spre reformarea moleculelor de H_2S , deoarece K are o valoare constantă la o anumită temperatură. Pe această deplasare a echilibrului se bazează folosirea H_2S în mediu de HCl la precipitarea și separarea sulfurilor greu solubile (grupa hidrogenului sulfurat) în prezența unor sulfuri mai solubile (grupa sulfurii de amoniu).

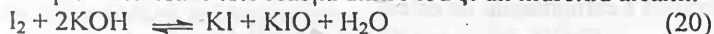
De asemenea disocierea amoniacului este retrogradată de prezența sărurilor de amoniu:



Este deosebit de important acest echilibru în separarea în grupele analitice. Astfel dacă o soluție a unei sări de Mg^{2+} se tratează cu soluție de hidroxid de amoniu rezultă un precipitat alb de hidroxid de magneziu conform echilibrului:



La adăugarea de NH_4Cl se constată deplasarea echilibrului la stânga, se dizolvă precipitatul format, iar în soluție se găsesc numai ioni Mg^{2+} . Soluția de NH_4OH și NH_4Cl constituie un sistem tampon (vezi cap.5.8) cu pH-ul cuprins între 8 – 9/iar $Mg(OH)_2$ precipită complet abia la $pH \approx 10,9$. Astfel se explică de ce ionul Mg^{2+} face parte din grupa fără reactiv. Un alt exemplu interesant este reacția dintre iod și un hidroxid alcalin:



Echilibrul este puternic deplasat la dreapta, soluția galben brună de I_2 se decolorează formându-se hipoiodit, iodură de potasiu. Adăugând însă o soluție ce conține o sare de Mg^{2+} se formează $Mg(OH)_2$ cu ionii OH^- din bază ceea ce duce la deplasarea echilibrului la stânga iar I_2 se adsorbe pe precipitat colorându-l în roșu brun.

1.3.3.2. Efectul presiunii.

Presiunea influențează numai acele echilibre unde una sau mai multe din substanțele care reacționează sunt gaze și dacă reacția are loc cu variație de volum. Dacă întreaga reacție are loc în soluție (incluzând reactanții și produșii) nu se va înregistra o modificare sensibilă a echilibrului, chiar dacă presiunea aplicată este mare din cauza compresibilității reduse a lichidelor.

1.3.3.3. Efectul temperaturii

Când se schimbă temperatura unui sistem în echilibru, capabil să reacționeze, se schimbă valoarea constantei de echilibru. Acesta înseamnă că se stabilește un raport nou pentru concentrațiile de echilibru, la temperatura modificată.

Din relațiile (14-16) se poate deduce efectul temperaturii asupra lui K_T .

$$K_T = e^{-\Delta G^0 / RT} = e^{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0) / RT} = e^{(-\Delta H^0 / RT + T\Delta S^0 / RT)} \quad (21)$$

$$K = e^{\Delta H^0 / RT} \cdot e^{\Delta S^0 / R} \quad (22)$$

Termenul $e^{\Delta S^0 / R}$ este independent de T. Termenul $e^{-\Delta H^0 / RT}$ crește cu creșterea temperaturii, dacă ΔH^0 este pozitiv. Termenul $e^{\Delta H^0 / RT}$ descrește cu creșterea temperaturii dacă ΔH^0 este negativ. Ecuația (22) conduce la următoarele concluzii:

- constanta de echilibru a unei reacții endoterme crește dacă temperatura crește;
- constanta de echilibru pentru o reacție exotermă descrește, dacă temperatura crește.

De exemplu o creștere a temperaturii deplasează echilibrul în direcția care favorizează reacția, care absoarbe căldură. Sistemul se opune efectului acțiunii exterioare și astfel este favorizată reacția, care consumă căldura suplimentară rezultată prin ridicarea temperaturii.

1.3.4. ECHILIBRE ETEROGENE

Dacă în urma unei reacții, în soluție apare un precipitat sau se degajă un gaz, avem de a face cu un echilibru eterogen. În cazul acestor reacții, relația pentru K este simplificată. De exemplu descompunerea termică a carbonatului de calciu:



$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]} \quad (24)$$

Pentru o temperatură dată $[\text{CaCO}_3]$ și $[\text{CaO}]$ sunt constante și pot fi înglobate în constanta de echilibru. Deci:

$$K = [\text{CO}_2] ; \text{ iar } K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (25)$$

Echilibrul în acest caz este definit de concentrația sau presiunea CO_2 . Experiența se face într-un vas închis. Dacă se scoate din sistem CO_2 atunci CaCO_3 se descompune complet, iar dacă se introduce CO_2 , o parte din CaO se recombina cu CO_2 dând CaCO_3 .

În concluzie, din cele prezentate rezultă că la baza legii echilibrului chimic stă concepția despre reversibilitatea reacțiilor chimice. Această lege este o lege fundamentală a chimiei în general dar și a chimiei analitice, în particular.

Calculul concentrațiilor de echilibru, dar și studiul posibilităților de deplasare a echilibrului într-un sens sau altul constituie una din preocupările de bază ale chimiei analitice teoretice.

În sensul strict al cuvântului aproape toate reacțiile analitice sunt reacții de echilibru. De aceea toate procesele din chimia analitică, pentru a putea fi înțelese, trebuie interpretate prin prisma echilibrului chimic. Echilibrele chimice în sistemele omogene cuprind echilibrele cu transfer: de protoni, electroni, ioni sau molecule, iar cele eterogene: sistemele solid - lichid, schimbul ionic, repartitia lichid - lichid. În sistemele complexe există o multitudine de echilibre competitive, care sunt abordate cantitativ.

Pe parcursul acestui manual se vor trata diversele tipuri de echilibre caracterizate prin constante caracteristice: echilibre de disociere (constanta de disociere), echilibre hidroliză (constanta de hidroliză) echilibre redox (constanta de echilibru redox), echilibre de precipitare (constanta produsului de solubilitate), echilibre de complexare (constantă de stabilitate, constantă de instabilitate).

2.REACTII ANALITICE. CARACTERISTICI

Transformările chimice care au loc cu schimbarea compoziției și structurii substanței și care se folosesc în analiza chimică se numesc reacții analitice. Ele trebuie să îndeplinească anumite condiții:

- să fie complete și să se desfășoare cu viteză relativ mare;
- să fie sensibile și caracteristice pentru componentul de analizat;
- să se efectueze și să se controleze ușor.

Criteriile de clasificare a reacțiilor analitice sunt numeroase, depinzând de natura proceselor care intervin, de scopul urmărit, de tehnica de lucru, mediul de reacție. Astfel se disting: reacții chimice, fizice, enzimatic, cinetice; reacții generale și specifice; reacții pe cale umedă și pe cale uscată; reacții cu schimb de protoni, cu schimb de electroni, schimb de ioni sau molecule.

2.1. TIPURI DE REACTII ANALITICE

Pentru analiza substanțelor anorganice chimia analitică folosește cu prioritate reacțiile ionice, în timp ce pentru analiza substanțelor organice se folosesc reacțiile de tip molecular.

2.1.1.REACTII IONICE

Sunt reacții în care se implică specii cu sarcină, deci forțele electrostatice joacă un rol important. Toate reacțiile chimice din chimia analitică pot fi considerate ca reacții care au loc cu schimbul unei particule caracteristice π între un donor și un acceptor al acesteia. Se poate scrie echilibrul general:



Particula π poate fi proton, electron, ion sau moleculă și funcție de natura acestora distingem:

- reacții cu schimb de protoni sau reacții acido-bazice;
- reacții cu schimb de electroni sau de oxido-reducere (redox);
- reacții cu schimb de ioni sau molecule, sau de complexare;
- reacții cu schimb de ioni sau de precipitare.

Reacțiile de precipitare în urma cărora rezultă compuși greu solubili aparțin echilibrelor eterogene, iar celelalte aparțin echilibrelor omogene.

2.1.1.1. Reacții cu schimb de protoni (acido – bazice).

Din această categorie fac parte toate procesele care au loc cu transfer de protoni și se clasifică astfel:

- a) Reacții de neutralizare
- b) Reacții de hidroliză
- c) Reacții de deplasare

a) Reacțiile de neutralizare : reacțiile dintre un acid și o bază, în urma cărora se formează o sare și apă.

Acizii tari se notează cu HX, ei disociază în apă total în ioni:



De exemplu: $HClO_4$, HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 .

Acizii slabi se notează HA, ei disociază în ioni parțial :



De exemplu: H_2S , CH_3COOH

Bazele tari se notează cu MOH și disociază total în ioni. Fac parte din această categorie hidroxizii metalelor alcaline, alcalino-pământoase la prima treaptă de disociere și bazele de tetraalchil-amoniu $[R_4N]OH$.

Bazele slabe se notează cu BOH. Ele disociază parțial în ioni:



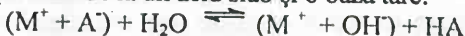
De exemplu: NH_4OH și toate celelalte care nu sunt tari.

Deci reacția de neutralizare poate fi scrisă funcție de natura partenerilor:



b) Reacția de hidroliză este reacția care are loc între ionii apei și ionii unei sări și este o reacție reversibilă. Se disting următoarele cazuri de hidroliză:

- sarea provine de la un acid slab și o bază tare:



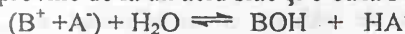
Soluția are un caracter alcalin datorită bazei tari rezultate, total dissociate.

- sarea provine de la un acid tare și o bază slabă :



Soluția are un caracter acid datorită acidului tare rezultat, total disociat.

- sarea provine de la un acid slab și o bază slabă :

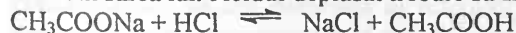


Soluția rezultată poate avea un pH acid, alcalin sau neutru funcție de tăria produșilor rezultați (adică de constantele de disociere acidă K_a sau K_b).



Această soluție este considerată neutră deoarece $K_a \approx K_b$.

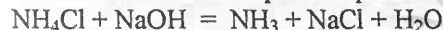
c) Reacții de deplasare – sunt reacțiile în care un acid tare deplasează altul din sarea lui. Acidul deplasat trebuie să fie mai slab decât primul:



sau poate avea aceeași tărie, dar cu condiția să fie volatil:



În mod asemănător o bază tare poate deplasa o bază slabă dintr-o sare.



2.1.1.2. Reacții de oxido-reducere (redox)

Aceste reacții se petrec cu schimb de electroni.

Oxidarea – este reacția care se petrece cu pierdere de e^- .



Ionul A^{m+} se oxidează, astfel ca la trecerea metalelor în soluție, sau a ionilor de la o stare de oxidare inferioară la una superioară.

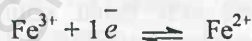
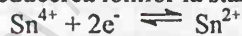
De exemplu: $Zn - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}$



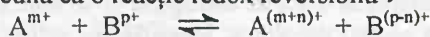
Reducerea – este reacția care are loc cu câștig de electroni



De exemplu trecerea ionilor de la o stare de oxidare superioară la una inferioară, sau reducerea ionilor la stare elementară.



Cele două reacții de oxidare și reducere se petrec concomitent și se pot scrie împreună ca o reacție redox reversibilă :



În mod cu totul general:



De exemplu: $\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$



Acestea sunt reacții redox reversibile.

Arderile sau reacția de oxidare a sulfiților în sulfati cu permanganat de potasiu (sau cu O_2) sunt reacții ireversibile:



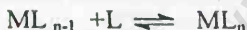
2.1.1.3. Reacții cu formare de combinații complexe

În urma acestor reacții rezultă combinații complexe solubile, sau insolubile. Există două categorii de complecși:

a) care se formează în trepte:

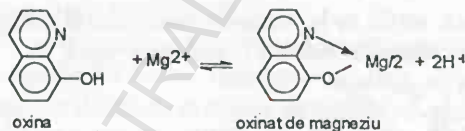


⋮



M – atomul central; L – ligandul; n – număr de coordinare; ML_n este mononuclear conținând un singur atom central, dar poate fi și polinuclear de tipul $\text{M}_m \text{L}_n$.

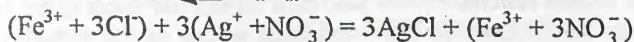
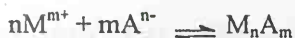
b) care nu se formează în trepte, complecșii fiind de tip chelat, în care atomul central se leagă prin valențe principale și coordinative.



Toți liganzii bidentati ce conțin o grupă cu atomi donori (N, S, O) neîncărcată electric și o grupă încărcată electric pot forma combinații complexe interne sau chelați metalici.

2.1.1.4. Reacții de precipitare

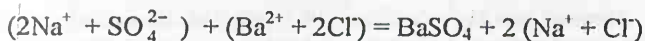
Aceste reacții au loc când prin dublu schimb rezultă o combinație greu solubilă numită precipitat, iar procesul de separare din soluție a unei faze solide se numește precipitare. Toate procesele de precipitare corespund unor sisteme eterogene și se aplică pe scară largă în chimia analitică pentru separarea, identificarea și determinarea unor componenți. Aceste reacții sunt mai mult sau mai puțin totale după gradul de solubilitate al precipitatului care se formează. În general o reacție de precipitare se scrie:



4 ioni

6 ioni

4 ioni



3 ioni

3 ioni

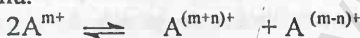
4 ioni

Întotdeauna numărul ionilor rezultați este mai mic decât numărul ionilor introduși în reacție. Precipitat poate să rezulte și dintr-o reacție de neutralizare:

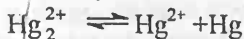


2.1.1.5. Alte tipuri de reacții

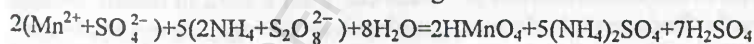
-*Reacții de dismutație* (disproporționare sau auto oxido-reducere). Sunt considerate ca un caz particular al reacțiilor redox, când schimbul de electroni are loc între atomi și molecule identice sau între atomi diferiți în aceeași moleculă. Rezultatul reacției este o trecere a elementului într-o stare mai stabilă.



De exemplu următoarele reacții:

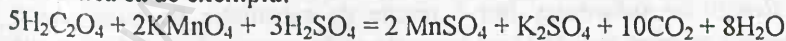


-*Reacții catalitice* – reacțiile care își modifică viteza prin prezența unor substanțe (numite catalizatori), care nu se consumă în reacție. Astfel hidrogenul și oxigenul în prezența negrului de Pt reacționează în câteva secunde cu formare de apă. Oxidarea sărurilor de mangan cu persulfat de amoniu este catalizată de ionii de Ag^+ .

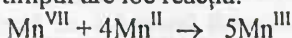


- Reacții induse

Sunt reacții în care timpul de stabilire a echilibrului este modificat din cauza altei reacții. În general reacțiile dintre ioni sunt foarte rapide, unele instantanee. Unele reacții au o viteză de reacție foarte mică ca de exemplu:



La început și la rece această reacție are loc foarte încet, dar după un timp după ce se mai adaugă $KMnO_4$, el se decolorează foarte repede, mai ales la cald. Cu timpul are loc reacția:



Aceasta induce reacția de mai sus, care nu are loc decât după formarea ionilor de Mn^{2+} . Ionii de Mn^{3+} oxidează acidul oxalic reducându-se la Mn^{2+} .

2.1.2. REACȚII DE TIP MOLECULAR

Sunt întrebuințate în analiza chimică organică. Mecanismul reacției, adică desfășurarea detaliată a unei reacții globale, secvența etapelor și deplasările electronice, formarea și ruperea legăturilor, precum și desfășurarea în timp, trebuie bine cunoscut înainte de a aplica reacția la analiza unui component.

Pentru o reacție chimică generală:



în care: A și B sunt reactanți; D și E intermediari; F și G produși finali.

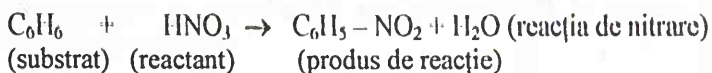
Din punct de vedere analitic interesează de obicei, produșii finali F și G care trebuie să posede anumite proprietăți caracteristice (culoare, comportament redox). D și E pot participa la reacții secundare competitive, determinarea analitică este jenată de interferențele care apar.

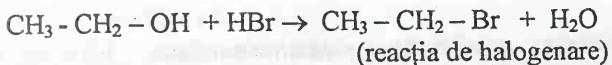
Majoritatea reacțiilor moleculare implică transformarea unei grupări funcționale în alta, într-o anumită poziție a scheletului moleculei, care nu suferă alte transformări, de aceea pot fi aplicate în analiza chimică. Se remarcă reacțiile stereoselective, în care are loc reacția cu un anumit reactant stereoizomer și nu cu celălalt. De asemenea se poate vorbi de o stereospecificitate conform căreia se formează preferențial un anumit produs stereoizomer.

Reacțiile de tip molecular se clasifică după mai multe criterii: felul, numărul, natura regrupării legăturilor, numărul moleculelor care participă în etapa determinată de viteză etc. Fără a intra în detalii se vor da tipurile fundamentale de reacții moleculare. Evident că o clasificare a reacțiilor moleculare trebuie să scoată în evidență schimbările care se produc, în legăturile atomilor de carbon de la centrul de reacție. Din acest punct de vedere se deosebesc: reacții de substituție, adiție, eliminare și reacții acid-bază. Celelalte tipuri de reacții, transpoziție, fragmentare, fac parte de fapt din cele patru tipuri fundamentale.

- *Reacții de substituție.* Într-o reacție de substituție un atom sau o grupare atomică atașată la un atom de carbon este substituită cu o altă grupare, fără a se produce vreo modificare a gradului de nesaturare al carbonului

Exemple:





- *Reacții de adiție.* O reacție de adiție reprezintă o mărire a numărului de grupări atașate la atomul de carbon. Molecula devine mai saturată.



- *Reacții de eliminare.* O reacție de eliminare implică o reducere a numărului de grupări legate de atomul de carbon cu creșterea gradului de nesaturare.



- *Reacția acid-bază* (transfer de protoni) poate fi considerată ca al patrulea tip, cu toate că nu produce modificări fundamentale în structura substratului.

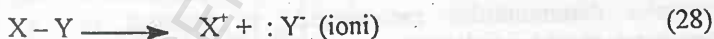
- *Reacțiile de transpoziție* sunt considerate, de obicei, ca o categorie distinctă. Sunt reacții în care se rearanjează scheletul atomilor de carbon al moleculei, dar ele pot fi considerate ca făcând parte din primele trei tipuri de reacții.

- *Reacțiile de fragmentare* sunt reacțiile care conduc la scindarea legăturii carbon-carbon, rupând astfel scheletul moleculei. Acestea sunt, de obicei, variante ale tipului de reacție de eliminare. Legătura covalentă, în principiu, poate fi ruptă în două moduri, scindare homolitică și scindare heterolitică.

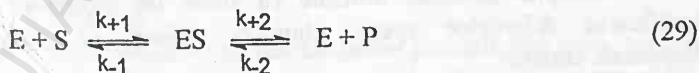
Scindarea homolitică se referă la procesul în care legătura este ruptă simetric, rămânând câte un electron la fiecare din atomii legați inițial:



Scindare heterolitică. În acest tip de scindare legătura este ruptă astfel încât perechea de electroni rămâne la unul din cei doi atomi legați inițial:



- *Reacții enzimatiche* - sunt reacții catalizate de enzime. Enzimele sunt catalizatori de natură proteică și fac parte din categoria biocatalizatorilor. Enzimele au o structură macromoleculară complexă. Reacțiile enzimatiche se produc și în afara celulelor în care s-a sintetizat enzima. O reacție enzimatică poate fi reprezentată schematic astfel:

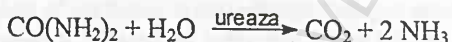


unde: k_{+1} , k_{-1} , k_{+2} , k_{-2} sunt constante de viteză.

Enzima se combină cu substratul formând complexul ES, care apoi se scindează și duce la obținerea produsului de reacție.

Eficiența catalitică a enzimelor este net superioară catalizatorilor chimici exprimându-se prin "turnover number", care arată numărul de molecule de substrat transformate în produs pe minut, de către o moleculă de enzimă, care acționează în condiții optime. De asemenea și constanta de viteză poate concretiza cantitativ activitatea enzimei. Astfel ureaza este de 10^{14} mai eficientă decât ionul de hidrogen în hidroliza ureei, iar catalaza de 10^6 mai activă decât ionul ferros la descompunerea apei oxigenate. Viteza de acțiune este foarte mare. De exemplu amilaza hidrolizează amidonul la temperatura optimă în câteva minute.

Una din cele mai importante proprietăți este specificitatea de acțiune a enzimei. Enzima catalizează anumite reacții în care sunt implicate anumite tipuri de legături și în consecință aplicabile unor substraturi care posedă acele legături. De exemplu ureaza este o enzimă care prezintă specificitate absolută catalizând numai hidroliza ureei:



Pentru realizarea reacției enzimatice sunt necesare cantități foarte mici de enzimă comparativ cu ale speciilor implicate în reacția totală. Reacțiile enzimatice sunt extrem de sensibile și decurg în condiții blânde comparativ cu cele chimice. Enzimele sunt întrebuințate ca reactivi pentru diverse metode de analiză calitativă și cantitativă atât în soluție cât și sub formă imobilizată.

-*Reacții radiochimice* . aceste reacții se bazează pe proprietatea unor elemente de a emite radiații α , specifice radioizotopilor naturali, radiații β^+ , specifice radioizotopilor artificiali, radiații β^- sau electroni, specifice multor procese radioactive și radiații γ care însoțesc emisiile α sau $\beta^+ \beta^-$. Principiul determinărilor radiometrice se bazează pe faptul că intensitatea emisiilor radioactive variază liniar cu concentrația.

Reacțiile catalitice și reacțiile radiochimice stau la baza celor mai sensibile, selective și rapide metode de analiză.

2.2. CARACTERISTICILE REACȚIILOR ANALITICE

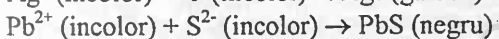
Reacțiile analitice utilizate ca surse de informare pentru identificarea diferitelor specii chimice trebuie să corespundă următoarele cerințe:

- perceptibilitate
- selectivitate
- sensibilitate

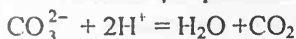
2.2.1. PERCEPTIBILITATE.

Reacțiile analitice trebuie să provoace transformări perceptibile, ușor de observat cu ochiul sau după miros. Această cerință este utilă în analiza calitativă se poate fi satisfăcută pe următoarele căi:

a) Proba formează cu reactivul o substanță greu solubilă care se separă și care se numește precipitat. Se observă forma și culoarea precipitatului, precum și solubilitatea. În ceea ce privește forma, există precipitate cristaline, amorfe, gelatinoase, brânzoase, microcristaline (sub formă de pulbere fină). De multe ori precipitatul are altă culoare decât soluția din care s-a format, mai ales dacă anionul se deformează ușor. De exemplu:



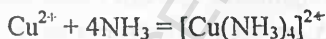
b) Drept urmare a reacției poate să rezulte o degajare de gaz:



Se observă culoarea, mirosul, dacă este inflamabil, reacția cu diferiți reactivi. De exemplu sărurile de amoniu tratate cu o bază tare produc amoniac recunoscut după mirosul caracteristic, carbonații tratați cu acid produc CO_2 care se poate identifica prin reacția cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ când se obține un precipitat alb de BaCO_3 .

Reacțiile amintite la punctele a) și b) sunt observabile datorită apariției unei faze noi, solide sau gazoase, sistemul inițial omogen devenind astfel eterogen. Este evident în procesele în sens contrar, când sistemul eterogen devine omogen sunt ușor observabile și din această categorie fac parte cele legate de solubilizarea precipitatului.

c) Uneori reactivul provoacă numai schimbarea culorii, prin formarea unei substanțe solubile a cărei culoare diferă de cea inițială. De exemplu:



complexul format are culoarea albastră

2.2.2. SELECTIVITATEA

A doua cerință a reacțiilor analitice este ca fenomenele care apar în cursul reacției să fie caracteristice unor anumite specii de ioni, adică reacția să fie selectivă.

În practica analizei chimice calitative și cantitative toate tipurile de reacții sunt folosite pentru separarea și identificarea componentelor unor probe, pentru analiza cantitativă a acestora, dar și pentru mascarea unor specii coprezente care pot interfera.

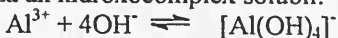
Reacțiile se realizează cu ajutorul substanțelor numite reactivi. Reactivii selectivi dau reacții similare numai cu câțiva ioni, iar cei

specifici în anumite condiții reacționează numai cu un singur ion. De exemplu H_2O_2 în mediu de acid sulfuric dă reacții de culoare numai cu titanul, vanadiul și moliбdenul (reactiv selectiv), iar dimetilglioxima în mediu amoniacal este reactiv specific pentru Ni^{2+} .

Selectivitatea reacțiilor nu este o proprietate invariabilă ea depinde de mulți factori cum ar fi: compoziția mediului (pH, agenți complexanți, ioni străini), temperatura, modul de efectuare a reacției. În condițiile schimbate o reacție nespecifică poate să devină specifică. Principalele procedee pentru mărirea selectivității sunt următoarele:

a) alegerea adecvată a pH-ului; de exemplu Ni^{2+} dă o reacție specifică cu dimetilglioxima numai în mediu alcalin, în mediu acid reacția este negativă.

Dacă într-un amestec se găsește Al^{3+} și Fe^{3+} , NaOH devine reactiv specific pentru Fe^{3+} , deoarece în mediu puternic alcalin Al^{3+} formează un hidroxocomplex solubil:



în timp ce Fe^{3+} precipită sub formă de hidroxid:



b) modificarea stării de oxidare: exemplu Fe^{3+} cu SCN^- formează $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ roșu, în timp ce pentru Fe^{2+} reacția este negativă.

Dacă într-un amestec se găsește Ag^+ și Hg_2^{2+} acesta se tratează cu HNO_3 când Hg_2^{2+} se oxidează la Hg^{2+} . Ionul Cl^- devine specific pentru Ag^+ , deoarece Hg^{2+} nu precipită cu Cl^- .

c) mascarea componentului jenant transformându-l într-un complex stabil care nu mai reacționează cu reactivul; de exemplu Co^{2+} și Fe^{3+} reacționează ambii cu SCN^- . În prezența ionilor F^- se formează un complex $[\text{FeF}_6]^{3-}$ foarte stabil, care nu mai reacționează, reacția devine specifică pentru Co^{2+} .



albastru în acetonă

d) separarea prealabilă a componentului de analizat, sau a ionului jenant prin precipitare selectivă, dizolvare selectivă, extracție sau cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni.

Procedeele a – c sunt fără scoatere din sistem a constituenților, iar d poate recurge la îndepărtarea unora dintre ei.

După elucidarea noțiunilor de specificitate și selectivitate s-a cristalizat noțiunea de interferență chimică, care constă în reacția simultană (totală sau parțială) a altor componenți ai probei de analizat cu un reactiv dat pentru un anumit component. Specia chimică interferentă este o specie chimică oarecare, care poate provoca erori sistematice într-o metodă dată. Este foarte important că această definiție extinde

noțiunile de selectivitate și specificitate nu numai la reacțiile analitice ci și la metodele de analiză.

O măsură cantitativă a specificității și selectivității (ținând cont de interferență) a fost dată de Gottschalk care definește parametrii: limită de interferență și grad de selectivitate.

Limita de interferență sau limita de perturbare (C_{int}) este concentrația minimă a unei specii chimice interferente care poate încă provoca erori sistematice. Gradul de selectivitate (χ) este raportul dintre limita de interferență și concentrația componentului de determinat (C_i):

$$\chi = \frac{C_{int}}{C_i} \quad (30)$$

Cu ajutorul acestei mărimi se poate aprecia specificitatea și selectivitatea unei metode de analiză față de o anumită specie chimică interferentă. Funcție de valorile gradului de selectivitate, reactivii, reacțiile analitice și metodele de analiză pot fi:

$\chi \leq 0,1$: neselective

$0,1 < \chi \leq 100$: puțin selective

$100 < \chi \leq 1000$: selective

$1000 < \chi \leq 10000$: foarte selective

$10000 < \chi$: specifice

Prima și cea mai importantă cale de a mări exactitatea detecției este obținerea unor reactivi și reacții cu parametrii specifici și chimici superiori.

Deoarece datorită interferenței chimice sunt afectate reacțiile de detecție, putându-se ajunge la erori sistematice reflectate prin reacții pozitive în cazul absenței componentului căutat, și prin reacții negative, în cazul prezenței componentului respectiv cea de a doua cale importantă pentru mărirea exactității este mărirea selectivității reacțiilor de detecție până la specificitate.

Acesta se poate realiza prin sintetizare de reactivi noi mai selectivi, sau prin modificarea condițiilor experimentale, pentru a evita acțiunea perturbatoare a celorlalte specii chimice prezente.

Folosirea unor instrumente și tehnici de lucru și aparate cu performanțe mari este calea de a mări selectivitatea până la specificitate. De exemplu, pentru detecția metalelor alcaline și alcalino-pământoase reacția flăcării nu este suficientă, recurgându-se la un spectroscop cu care se pot distinge liniile spectrale specifice fiecărui ion.

2.2.3. SENSIBILITATEA REACȚIILOR ANALITICE

Se spune despre un reactiv că este cu atât mai sensibil cu cât permite analiza unor concentrații cât mai mici de substanță. Este mai

corect de a se vorbi despre sensibilitatea reacțiilor analitice și nu a reactivilor analitici. Sensibilitatea unei reacții se exprimă prin următorii parametri: limită de recunoaștere și limită de diluție.

2.2.3.1. Limita de recunoaștere (limita de detecție sau de perceptibilitate) se notează cu m și reprezintă cantitatea minimă de substanță, care încă mai dă o reacție pozitivă cu ionul dat. Se exprimă în μg ($1 \mu\text{g} = 10^{-6}\text{g}$). De exemplu limita de detecție a ionului Cl^- cu ionii Ag^+ este de $0,05 \mu\text{g}$ C. Reacția este pozitivă numai dacă ionii de Cl^- sunt prezenți în probă, cel puțin în cantitatea de $0,05 \mu\text{g}$.

2.2.3.2. Limita de diluție (D) - este concentrația limită a soluției în $\mu\text{g/mL} \cdot 10^6$ în care se poate identifica sigur substanța, sau este raportul dintre unitatea în greutate a substanței identificate și cantitatea de dizolvant (se consideră $\rho = 1$ și se poate înlocui prin volum (mL).

$$D = \frac{\text{cantitatea de substanța (g)}}{\text{volumul soluției (mL)}} \quad (31)$$

Informațiile cu privire la concentrația substanței care se identifică în soluție se culeg în μg . În acest caz.

$$D = \frac{\text{cantitatea substanței } (\mu\text{g}) \cdot 10^6}{\text{volumul soluției (mL)}} = \frac{\text{cantitatea substanței } (\mu\text{g})}{\text{volumul soluției (mL)} \cdot 10^6} =$$

$$1: \frac{\text{volumul soluției } 10^6}{\text{cantitatea substanței } (\mu\text{g})} = 1: \frac{v \cdot 10^6}{\text{limita de recunoaștere (m)}} = 1:V$$

$$D = \frac{v \cdot 10^6}{m} = 1:V$$

(32)

v - volumul maxim de soluție, necesar pentru a identifica o cantitate de substanță egală cu limita de recunoaștere, deci ca substanța să se mai poată identifica. V - volumul de diluție maxim pentru 1g substanță.

Pentru Ag^+ precipită ca sulfură, având $D = 1: 500.000$, $m = 0,01 \mu\text{g Ag}^+$, iar v se poate calcula astfel:

$$1:500.000 = 1: \frac{v \cdot 10^6}{0,01} \quad v = 0,005\text{mL}$$

Deci volumul maxim în care $0,01 \mu\text{g Ag}^+$ mai pot fi identificați prin această reacție este de $0,005 \text{ mL}$. Se mai poate face raționamentul:

$1\text{g Ag}^+ (10^6 \mu\text{g})$ se pot dilua în 500.000 mL

$0,01 \mu\text{g} \dots \dots \dots v$

$$v = \frac{0,01 \times 500.000}{10^6} = 0,005\text{mL}$$

Conform IUPAC sensibilitatea se exprimă printr-un singur parametru prin D , respectiv exponentul limitei de diluție pD . Acesta este logaritmul zecimal cu semn schimbat al limitei de diluție, adică:

$$pD = -\log D = \log V \quad (33)$$

$$\lim. dil = 10^{-pD} \quad (34)$$

Se atribuie în prealabil valori fixe lui v : pe scară macro 5 mL; semimicro 1 mL; micro 0,1 mL, în picături pe hârtie de filtru, placă de porțelan 0,03 mL; microcristaloscopic 0,01 mL.

O reacție analitică este cu atât mai sensibilă cu cât este mai mică valoarea limitei de recunoaștere și cu cât este mai mică concentrația soluției de analizat, deci cu cât este mai mică limita de diluție. În chimia analitică calitativă se utilizează numai reacții pentru care $m \leq 50 \mu g$ și $V \geq 1000 \text{ mL}$ respectiv $D \leq 10^{-3} \text{ mL}^{-1}$.

Ionii străini (care în mod aparent nu participă direct la reacție) influențează mersul reacțiilor chimice și prin urmare sensibilitatea reacțiilor de recunoaștere, micșorând-o. Peste o anumită cantitate efectul de perturbare este atât de mare, încât reacția nu mai are loc. Această cantitate se raportează la 1 parte din substanța de căutat definind raportul limită al reacției: (R.L.)

$$R.L. = \frac{\text{1 parte ion căutat}}{\text{părți ion jenant (cantitatea maximă)}} \quad (35)$$

Raportul limită indică cantitatea maximă de ion jenant, în prezența căruia ionul mai poate fi identificat prin reacția dată. Astfel Bi^{3+} poate fi identificat cu KI în prezența cuprului, dacă raportul $Bi : Cu = 1 : 168$ nu depășește această valoare.

Sensibilitatea reacției de recunoaștere a Ni^{2+} cu dimetilgloximă este $pD = 5,3$. În prezența fierului la un raport limită de $Ni : Fe = 1 : 1000$ sensibilitatea scade la $pD = 4,8$. După Malissa sensibilitatea reacției în absența ionilor străini se numește sensibilitate absolută pD_a , iar cea în prezența ionilor jenanți sensibilitate practică pD_p . Astfel pentru raportul $(Fe : Ni = 1000 : 1)$. Se obține $pD_a = 5,3$, $pD_p = 4,8$.

2.2.3.3. Mărirea sensibilității reacțiilor analitice

Sensibilitatea reacțiilor de recunoaștere va putea fi mărită prin alegerea convenabilă a parametrilor care determină un randament de reacție mare, sau condiții mai bune de observație:

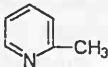
a) Alegerea atentă a reactivului sub diverse aspecte. Reactivul care determină o reacție completă cu ionul căutat, va asigura o sensibilitate mai mare.

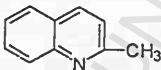
Pentru reacțiile cu formare de precipitat în general sensibilitatea este cu atât mai mare cu cât precipitatul este mai greu solubil, cu cât

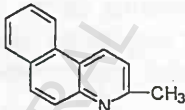
este mai colorat, și cu cât proporția în care intră ionul identificat în compoziția precipitatului este mai mică. Astfel, sensibilitatea crește paralel cu descreșterea solubilității. Pentru reacția ionului Pb^{2+} cu ionul Cl^- cu formare de $PbCl_2$ ($K_s = 2,4 \cdot 10^{-4}$) $pD = 2,78$, iar pentru identificarea sub formă de PbI_2 ($K_s = 8,7 \cdot 10^{-9}$) se obține $pD = 3,6$.

În general cu cât masa moleculară a produsului care se formează în cursul unei reacții este mai mare cu atât reacția respectivă este mai sensibilă. De exemplu pentru PO_4^{3-} sub formă de $MgNH_4PO_4$ ($M = 137,5$) limita de recunoaștere este $m = 90 \mu g PO_4^{3-}$, iar sub formă de $(NH_4)_3 [P(Mo_3O_{10})_4]$ ($M = 1876,5$) este de $5 \mu g PO_4^{3-}$.

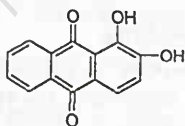
Ionul $[BiL_4]^-$ formează cu bazele organice combinații de forma BiL_3 org. HI permițând identificarea bismutului. Cu cât molecula organică are o masă moleculară mai mare, cu atât limita de detecție este mai mică și anume:

α picolina  $M = 96, m = 330 \mu g Bi^{3+}$

metil chinolina  $M = 143, m = 13 \mu g Bi^{3+}$

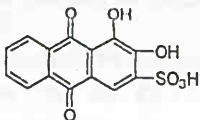
2 metil, 5-6 benzochinolina  $M = 193, m = 2 \mu g Bi^{3+}$

Regula este valabilă numai dacă solubilitatea produsului descrește paralel cu creșterea greutateii moleculare. Solubilitatea depinde însă și de structura moleculei organice, de natura grupărilor funcționale prezente. Grupările funcționale hidrofile ($-SO_3H$), măresc solubilitatea, (cu toate că măresc și greutatea moleculară a reactivului), descreșcând astfel sensibilitatea reacției. De exemplu cu alizarina se pot detecta $3 \mu g Al^{3+}$.



$M = 240, m = 3 \mu g Al^{3+}$

Pentru alizarina S având o grupare hidrofilă în plus, limita de detecție este $13 \mu g Al^{3+}$, deși greutatea moleculară este mai mare.



$M = 320, m = 13 \mu g Al^{3+}$

În cazul reacțiilor de culoare intensitatea colorației este exprimată prin absorbantă.

$$A = \epsilon cb \quad (36)$$

ϵ - coeficient molar de absorbție

c - concentrația mol/L

b - grosimea stratului

De fapt sensibilitatea reacțiilor de culoare este determinată de ϵ , care la rândul lui depinde de natura și mărimea grupărilor ce absorb lumina și de probabilitatea tranzițiilor electronice, între aceste mărimi existând relația:

$$\epsilon_{\max} = 0,87 \cdot 10^{20} \cdot P \cdot a \quad (37)$$

în care: P este probabilitatea tranziției electronice, iar a suprafața ocupată de cromofor, $a = 10^{-15} \text{ cm}^2$. Sensibilitatea reacției va crește odată cu creșterea lui ϵ și de aceea se întrebuintează reactivi cu coeficienți molari de absorbție cât mai mari ($\epsilon \geq 10^4$).

b) Alegerea unor condiții de lucru optime.

- pH -ul. Fiecare reacție are un pH optim la care stabilitatea produsului format este maximă asigurând o sensibilitate mare. De exemplu Fe^{3+} formează cu ionii SCN^- , complexul solubil, colorat FeSCN^{2+} , intensitatea colorației fiind maximă în mediu slab acid, în mediu alcalin reacția nu are loc. Reacția Ni^{2+} cu dimetilgloxima are loc în mediu amoniacal. pH-ul optim se asigură prin folosirea soluțiilor tampon.

-Concentrația reactivului adăugat: creșterea concentrației reactivului cât și a probei de obicei favorizează reacțiile măbind sensibilitatea.

Identificarea Co^{2+} sub formă de $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ necesită un exces de SCN^- în vederea deplasării spre dreapta a echilibrului :



în timp ce pentru identificarea Hg^{2+} cu I^- sub formă de HgI_2 , un exces de reactiv va scădea sensibilitatea din cauza dizolvării HgI_2 , când se formează reactivul Nessler $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

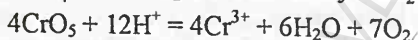
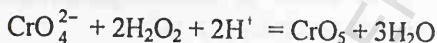


- Temperatura - intensifică viteza reacțiilor chimice măbind și sensibilitatea reacțiilor de recunoaștere. Majoritatea reacțiilor se efectuează la cald. Există excepții pentru precipitatele care odată cu creșterea temperaturii își măresc mult solubilitatea și în consecință scade sensibilitatea. Astfel PbCl_2 se solubilizează în soluție la fierbere și această proprietate stă la baza separării PbCl_2 de celelalte cloruri insolubile ale grupeii HCl . Precipitarea PbCl_2 se face la rece.

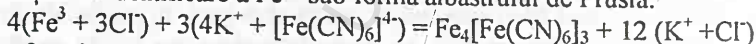
- Timpul de observare – pentru reacțiile lente. Astfel reacții care momentan apar negative, cu timpul pot deveni pozitive, după ce s-a adunat o cantitate suficientă de produs de reacție.

- Modul de observare a reacției – apariția unei colorații sau precipitat se poate sesiza mai ușor în straturi de soluții mai groase, observând, soluția din eprubetă de sus în jos și nu lateral.

- Ordinea adăugării reactivilor – acest factor este hotărâtor asupra sensibilității reacției considerate, atunci când în sistem se introduc mai mulți reactivi. De exemplu la identificarea anionului CrO_4^{2-} sub formă de peroxid de crom, albastru în eter, ordinea de adăugare a reactivilor este: CrO_4^{2-} , H_2SO_4 , eter, H_2O_2 . Dacă eterul se adaugă după H_2O_2 peroxidul de crom format are timp să se descompună integral sau parțial. Adăugând H_2O_2 la sfârșit CrO_5 format va fi extras în eter și reacția de identificare a CrO_4^{2-} este mai sensibilă.



- Alegerea potrivită a modului de execuție respectiv de observare are ca efect o mărire considerabilă a sensibilității reacției. Astfel sensibilitatea reacției de identificare a Fe^{3+} sub forma albastrului de Prusia:



în funcție de modul de execuție și de observație are următoarele valori pentru m: 10 μg Fe în eprubetă; 0,5 μg Fe pe hârtie de filtru; 0,002 μg pe lamelă de sticlă și observare la microscop.

- Concentrarea prealabilă a soluției de cercetat, care se poate realiza prin evaporarea soluției la un volum mic, coprecipitarea pe diferiți colectori, extracția cu solvenți, adsorbția selectivă etc.

3. ANALIZA CHIMICĂ

Așa după cum s-a arătat în partea introductivă a manualului, analiza chimică poate fi calitativă și cantitativă

3.1. ANALIZA CALITATIVĂ

După natura probei analizate distingem analiză calitativă anorganică și organică.

3.1.1. ANALIZA CALITATIVĂ ANORGANICĂ

Urmărește separarea și identificarea cationilor și anionilor dintr-o probă. Presupune următoarele etape ale analizei calitative (în succesiunea executării practice): colectarea și pregătirea probei pentru analiză.

analiză preliminară, solubilizarea probei, analiza în soluție (analiza cationilor și a anionilor), interpretarea rezultatelor.

Colectarea și pregătirea probei pentru analiză se efectuează în același mod, care va fi prezentat detaliat în cap. 3.2.1. al analizei cantitative.

Cea de a doua etapă, analiza preliminară, are scopul de a obține informații rapide (uneori numai aproximative, preliminare) despre prezența sau absența unor componenți. Ele pot constitui indicii pentru alegerea celor mai potrivite scheme pentru separarea și identificarea ulterioară a componenților existenți. Probele preliminare constau dintr-o serie de reacții analitice efectuate cu cantități mici de substanță (10 – 20 mg), în stare solidă fin pulverizată. Dacă substanța de analizat este o soluție, o porțiune mică se evaporă la sec. Probele preliminare trebuie să preceadă orice procedeu de separare, să-l pregătească dar nu să-l înlocuiască. Valoarea estimativă a probelor preliminare nu trebuie neglijată, dar nici supraapreciată. Rezultatele analizei preliminare trebuie confirmate prin reacții specifice. Analiza preliminară evidențiază mai ales componenții principali din probe, deoarece reacțiile utilizate nu sunt întotdeauna sensibile.

Pentru cationi și anioni există câteva probe preliminare comune, ca de exemplu reacția în tub închis, formarea perlelor, analiza pe cărbune. Probe caracteristice cationilor sunt: reacția de colorare a flăcării, topirea oxidantă, comportamentul față de alcalii, iar pentru anioni probele specifice sunt încălzirea cu H_2SO_4 .

În unele cazuri analiza preliminară permite să se tragă concluzii sigure referitoare la absența unor componenți posibili ai probelor de analizat. De exemplu, lipsa unor vapori bruni la tratarea cu H_2SO_4 concentrat dovedește lipsa azotaților, azotiților și bromurilor.

Solubilizarea probei este a treia etapă a analizei calitative. Se încearcă să se solve integral proba mai întâi în apă distilată, apoi în soluție de acizi diluați sau concentrați, sau prin dezagregare (vezi cap.3.2.2). În cursul încercărilor de solubilizare se pot obține noi indicații referitoare la compoziția probei ca de exemplu prezența unor azide, oxizi, carbonați, silicați.

Analiza în soluție a cationilor reprezintă a patra etapă a analizei calitative. Lipsa reactivilor specifici face ca analiza calitativă să se complice. De aceea, din amestecul de analizat se separă grupe de ioni, operație care trebuie făcută într-o anumită ordine, cu ajutorul reactivilor de grupă. Grupele se împart în subgrupe și apoi în cadrul fiecărei subgrupe se separă componenții individuali, care se identifică cu ajutorul reacțiilor selective sau chiar specifice.

Una din metodele de separare a cationilor întrebuițează seria de reactivi de grupă: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Cu acești reactivi se separă cationii în patru grupe analitice, în soluție rămânând Mg^{2+} , NH_4^+ și ionii metalelor alcaline, motiv pentru care a cincea grupă este denumită grupa fără reactiv. Deoarece pe parcursul analizei se introduc săruri de amoniu ionul, NH_4^+ trebuie identificat inițial.

Ionii au fost împărțiți în grupe analitice, ținându-se seama de structura lor electronică, caracteristicile energetice etc. Pentru cationi există o clasificare riguroasă în cele cinci grupe analitice.:

Grupa HCl – Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}

Grupa H_2S – Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}

Grupa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+}

Grupa $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}

Grupa fără reactiv – NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} .

Proprietățile analitice ale ionilor sunt decise în primul rând de structura lor electronică, care la rândul ei depinde de poziția elementului în sistemul periodic. Legătura între straturile electronice ale ionilor și proprietățile lor este evidentă mai ales urmărind dependența solubilității sulfurilor de structura straturilor electronice ale cationilor.

Din tabelul 3 reiese clar că toți cationii polarizabili (cu 8 – 18, 18 și 18 +2 electroni în straturile exterioare), cu excepția Ca^{2+} , formează sulfuri stabile fie în mediu acid, fie în mediu amoniacal și numai cationii nepolarizabili (cu 2 sau 8 electroni în straturile exterioare) au un alt reactiv de grupă sau nu au nici un reactiv comun.

Pentru un grup de cationi cu structură electronică exterioară de același tip există o modificare sistematică a proprietăților cu potențialul ionic, care este raportul dintre sarcina electronică a unui ion oarecare z_i și raza lui cristalografică r . Valorile potențialului ionic z_i/r sunt în legătură cu aciditatea sau bazicitatea oxizilor, căldura de dizolvare a sărurilor, volatilitatea clorurilor etc., proprietăți importante în analiza chimică. Densitatea sarcinii electrice a unui ion exprimată prin z_i/r este de fapt un parametru, care caracterizează forța câmpului electric creat de un anumit ion. În consecință proprietățile analitice ale ionilor vor depinde de valorile z_i/r . De exemplu, pentru cationii cu 8 electroni exteriori, hidroxizii bazici au $z_i/r < 4,7$, cei amfoteri au $z_i/r = 4,7 - 8,6$ și cei acizi au $z_i/r > 8,6$, iar pentru cationii cu 18 electroni exteriori, hidroxizii bazici au $z_i/r < 2$, cei amfoteri au $z_i/r = 2 - 6$ și cei acizi $z_i/r > 6$. Deci pe măsură ce crește z_i/r scade caracterul bazic și crește caracterul acid al oxizilor. O

asemenea modificare a caracterului bazic și acid se observă și în cazul sulfurilor și a altor combinații.

Tabelul 3. Corelația dintre structura electronică a cationilor și clasificarea lor analitică

Numărul de electroni în stratul exterior	z/r	Cationi	Grupa analitică
18 + 2	0,7 – 1,5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl
	0,7 – 1,5	Pb^{2+}	H_2S
	1,9 – 2,9	Bi^{3+}, Sn^{2+}	
	3,3 – 4,4	Sb^{3+}, As^{3+}	
18	1,9 – 3,3	Hg_2^{2+}, Cd^{2+}	$(NH_4)_2S$
	4,9 – 10,6	$Sn^{4+}, Sb^{5+}, As^{5+}$	
8 - 18	2,5 – 6,2	Cu^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$
	2,2 – 4,6	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, (Zn^{2+})$	
2 sau 8	2,5 – 6,2	Al^{3+}	Fără reactiv
	1,3 – 1,9	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	
	0,6 – 1,3	$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, (Mg^{2+})$	

Zn^{2+} are un comportament deosebit, face parte din grupa $(NH_4)_2S$, deși are 18 electroni pe stratul electronic exterior și z/r cuprins între 1,9 și 3,3 (formal ar aparține grupei H_2S). Mg^{2+} constituie de asemenea o excepție are 2 electroni exteriori, z/r cuprins între 2,5 – 6,2 (formal ar aparține grupei $(NH_4)_2S$), dar face parte din grupa fără reactiv. Aceste două excepții de la valorile din tabel sunt indicate prin paranteze pentru ionul respectiv.

Analiza anionilor constituie următoarea etapă și începe cu eliminarea din probă a tuturor cationilor, care formează carbonați greu solubili (ioni ai metalelor grele, ai metalelor alcalino-pământoase etc.) și apoi continuată prin reacțiile anionilor cu soluții de $AgNO_3$ și $BaCl_2$. Conform reacțiilor care se produc, dar și funcție de stabilitatea precipitatelor obținute, anionii au fost împărțiți în 7 grupe analitice (tabelul 4) după anumiți autori R. Ripan, L.Kekedy, iar după Alexeev în trei grupe analitice (tabelul 5).

Un alt criteriu de clasificare (N. Tananaev) este după caracterul lor oxidant sau reducător (tabelul 6). De asemenea există o clasificare a anionilor în două grupe mari.

Anionii cu oxigen și cu fluor în moleculă sunt slab polarizabili și ca atare polarizanți. Dintre cei cu z/r mare precipită cu Ba^{2+} , iar cei cu z/r mic nu precipită cu Ba^{2+} .

Tabelul 4. Grupele analitice ale anionilor. Reactivi BaCl_2 și AgNO_3

Nr. crt.	Caracterizarea grupei	Anionii ce formează grupa	Reactiv general
I	Sărurile de argint insolubile în HNO_3 . Săruri de bariu solubile în apă.	Cl^- ; ClO^- ; ClO_2^- ; I^- ; Br^- ; CN^- ; SCN^- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	AgNO_3 în prezență de HNO_3
II	Sărurile de argint greu solubile în apă, dar solubile în HNO_3 . Sărurile de bariu solubile în apă.	S^{2-} ; NO_2^- ; PO_2^{3-} ; HCOO^- ; CH_3COO^-	AgNO_3
III	Sărurile de argint: -greu solubile în apă; -solubile în HNO_3 ; Sărurile de bariu: -greu solubile în apă; -solubile în HCl .	IO_3^- ; SO_3^{2-} ; MoO_4^{2-} ; SeO_4^{2-} ; TeO_4^{2-} ; PO_3^{3-} ; PO_3^- ; $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$; BO_3^{3-} ; CO_3^{2-} ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; tartrat, citrat	AgNO_3 BaCl_2
IV	Sărurile de argint colorate: greu solubile în apă; -solubile în HNO_3 . Sărurile de bariu: -greu solubile în apă; -solubile în HCl .	IO_4^- ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; PO_4^{3-} ; AsO_3^{3-} ; AsO_4^{3-}	
V	Sărurile de argint solubile în apă Sărurile de bariu solubile în apă.	ClO_3^- ; ClO_4^- ; MnO_4^{2-} ; MnO_4^- ; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; NO_3^-	
VI	Sărurile de argint: -solubile în apă; Sărurile de bariu: -greu solubile în apă; -greu solubile în acizi diluați.	SO_4^{2-} ; SiF_6^{2-} ; F^-	BaCl_2 în mediu acid
VII	Sărurile alcaline sunt solubile în apă; Cu HCl se separă acizi stabili (la calcinare) pentru: H_2SiO_3	SiO_3^{2-} ; WO_4^{2-}	

Anionii fără oxigen sau fluor în moleculă au o puternică tendință de a forma legături covalente. Toți aceștia precipită cu Ag^+ . Cei care au z/r mic formează săruri de argint insolubile în HNO_3 concentrat, iar cei care sunt caracterizați de z/r mare formează săruri de argint care se solvă în HNO_3 concentrat.

Tabelul 5. Clasificarea anionilor (Alexeev V.) Reactivi: BaCl_2 și AgNO_3

Nr. crt.	Caracterizarea grupei	Anioni ce formează grupa analitică	Poziția în sist. periodic	Reactiv general
I	Sărurile de bariu puțin solubile în apă	BO_2^- ; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$; CO_3^{2-} ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; SiO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; AsO_3^{3-} ; AsO_4^{3-} ; SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CrO_4^{2-}	III A IV V VI A + B	BaCl_2 în soluție neutră sau ușor alcalină
II	Sărurile de argint puțin solubile în apă și HNO_3 diluat	SCN^- ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; S^{2-} ; Cl^- ; Br^- ; I^-	IV (C) VI VII	AgNO_3 în prezență de HNO_3
III	Săruri de bariu și argint solubile	CH_3COO^- ; NO_3^- ; NO_2^- ; MnO_4^-	IV V VII	Fără reactiv general

Tabelul 6. Clasificarea anionilor în funcție de caracterul lor oxido-reducător (N. Tananaev)

Nr. grupei	Caracterizarea grupei	Anioni
I	Anioni cu caracter oxidant	MnO_4^- ; CrO_4^{2-} ; ClO_3^- ; IO_3^- ; NO_3^- ; AsO_4^{3-} ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ etc.
II	Anioni cu caracter reducător	Cl^- ; Br^- ; I^- ; S^{2-} ; SO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; SCN^- ; AsO_3^{3-} ; NO_2^- ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
III	Anioni indiferenți	SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} ; BO_2^- ; SiO_3^{2-} ; CO_3^{2-} ; F^- ; CH_3COO^- etc.

Împărțirea anionilor în grupe analitice nu este așa de riguroasă, aceștia identificându-se mai ales după proprietățile chimice individuale.

Lipsa unei scheme de separare utile se compensează prin obținerea unui număr mare de informații preliminare, conturând astfel anionii a căror prezență este posibilă și care apoi se identifică prin reacții specifice.

Ultima etapă a analizei calitative este coordonarea și sintetizarea tuturor observațiilor și rezultatelor parțiale, urmată de prezentarea compoziției probei menționând componenții principali, secundari și eventual cei în urme. Chimistul analist bazat pe aceste rezultate își va alege metodele adecvate de analiză cantitativă.

3.1.2. ANALIZA CALITATIVĂ ORGANICĂ

Datorită numărului mare de substanțe organice este imposibilă încadrarea lor într-o schemă de separare și identificare pentru a realiza o analiză calitativă.

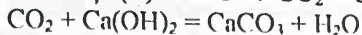
Analiza calitativă organică presupune atât determinarea prezenței elementelor tipice cum ar fi: carbon, hidrogen, oxigen și alte elemente ca: azot, sulf, halogeni cât și punerea în evidență a grupelor funcționale prezente în molecula substanțelor analizate. Din punct de vedere calitativ analiza organică se împarte în analiză elementală și analiză funcțională.

De obicei se trasează un spectru IR și din acesta se obțin informații despre grupele funcționale existente. La informațiile obținute în urma efectuării analizei calitative elementale și funcționale o contribuție deosebită o au și datele privind determinarea masei moleculare sau echivalente, aspectul substanței, determinarea unor constante fizice, determinarea solubilității, stabilirea caracterului acidobazic, acestea constituind rezultatele analizei preliminare.

Pentru a obține rezultate corecte substanța analizată trebuie să fie pură. În acest scop, substanțele lichide se fracționează prin distilare iar substanțele solide se recristalizează, după probele de solubilitate, până când punctul de topire este constant.

Pentru analiza elementală substanța organică este supusă unor transformări chimice simple, ale căror produși finali sunt specifici și ușor de identificat.

Identificarea carbonului se realizează într-o instalație simplă, (fig.3) constând într-o eprubetă la care s-a atașat un tub în care substanța de analizat se încălzește cu CuO, iar CO₂ eliberat se identifică cu o soluție diluată de Ca(OH)₂, când se formează CaCO₃ insolubil, alb.



Identificarea hidrogenului. Dacă pe traseul tubului de culegere se depun picături de apă, acestea apar datorită reacției:



Hidrogenul poate fi identificat și prin încălzirea substanței amestecată cu sulf când se formează H_2S .

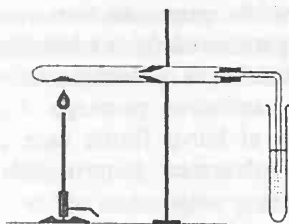
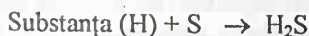


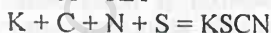
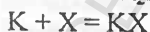
Fig. 3. Dispozitiv pentru identificarea carbonului și hidrogenului.



H_2S format se identifică cu acetat de plumb, când se formează PbS de culoare neagră.



Pentru identificarea celorlalte elemente este necesară dezagregarea substanței organice, transformarea ei în compuși minerali și solubilizarea acestora. Dezagregarea probei de analizat se poate realiza prin topirea cu metale, oxizi metalici, diverse amestecuri oxidante acide sau alcaline. Frecvent utilizat este procedeul Lassaigne care folosește topirea cu metale alcaline (sodiu sau potasiu). Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Topitura se dizolvă în apă și se identifică în soluția rezultată N, S, halogenurile (X) prin reacțiile caracteristice compușilor anorganici rezultați.

Analiza calitativă funcțional - organică constă în identificarea unor funcții organice ca de exemplu: - OH, - NH_2 , -COOH, - CHO, = C = O etc.

3.2.ANALIZA CANTITATIVĂ

Analiza cantitativă se efectuează cu metode adecvate pentru fiecare tip de component și pentru fiecare specie chimică în parte. Specia

chimică (substanța chimică) care trebuie determinată într-o analiză chimică se numește analit. Trecerea la analiza cantitativă se face pe baza unei analize calitative corect executate. Alegerea celor mai bune metode de analiză cantitativă nu se poate face fără o cunoaștere a teoriei și practicii metodelor, posibilitățile și limitele acestora, avantajele și dezavantajele în diferite cazuri concrete. Analistul trebuie să aibă o imagine unitară și de ansamblu asupra tuturor metodelor de analiză cantitativă, a procedurilor experimentale și a tehnicilor folosite, imagine care trebuie mereu înprospătată în pas cu evoluția lor.

Efectuarea analizei cantitative parcurge 4 etape importante: colectarea probei și trecerea ei într-o formă care poate fi măsurată; înlăturarea interferențelor; măsurarea propriu-zisă; interpretarea și prelucrarea rezultatelor analizei

Materialul analizat poate fi divers: minereu încărcat în mai multe vagoane, un lot de mii de tablete farmaceutice, apa unui râu sau a unui lac, un aliment, țesuturi vegetale sau animale etc. De aceea se recurge la obținerea unei probe mici reprezentative, omogene pentru întregul material, operație cunoscută sub denumirea de "sampling" (conform lui Harris).

Apoi analitul se transformă într-o formă convenabilă pentru a aplica o anumită metodă de analiză și în același timp trebuie îndepărtate sau mascate din probă speciile interferente care pot duce la rezultate eronate. Mascarea se referă la transformarea speciilor interferente într-o formă care nu este detectată de metoda analitică aplicată.

Se recomandă măsurarea concentrației analitului în mai multe alicote. Scopul măsurătorilor repetate este de a evita erorile grosolane, care pot apărea când se execută o singură determinare. În final se interpretează rezultatele și se trag concluzii.

În cele ce urmează vom trata pe larg modul de colectare și de pregătire a probei în vederea analizei și interpretarea și prelucrarea rezultatelor analizei, deoarece etapa a doua și a treia sunt specifice diverselor metode de analiză cantitativă, care se vor discuta pentru fiecare caz în parte.

3.2.1. COLECTAREA PROBELOR ȘI PREGĂTIREA LOR PENTRU ANALIZĂ

O probă trebuie să fie reprezentativă pentru toți componenții, luându-se în considerare și proporțiile în care acești componenți sunt incluși în materialul analizat. Dacă acest material este omogen colectarea sau prelevarea probei nu constituie o problemă. Se poate lua o probă de mărime corespunzătoare, pentru analiza de laborator, neavând importanță dacă aceasta este solidă, lichidă sau gazoasă. Atunci când materialul

supus analizei este eterogen se impun măsuri de precauții speciale, pentru a obține o probă reprezentativă.

Pregătirea substanțelor pentru analiză depinde de natura lor, de scopul urmărit. În analizele tehnice, la care trebuie să se determine unul sau mai mulți componenți este necesar de a se efectua analiza pe o probă medie. Prin probă medie se înțelege o cantitate mică de material, a cărei compoziție chimică este cât mai apropiată de compoziția medie a întregii cantități de material, care poate fi de ordinul Kg sau tonelor. Metodele de colectare a probelor sunt diferite și depind de natura materialului analizat: solid, lichid sau gaz.

3.2.1.1. Materiale solide

Materialele solide neomogene prezintă cele mai mari dificultăți. În acest caz se iau un număr mai mare de probe din diferite loturi, de la suprafață și de la diferite adâncimi ale stratului. Luarea probei medii dintr-un material solid neomogen aflat în lot staționar se face astfel: din materialul de analizat se ia o probă medie primară sau inițială. Deoarece prima probă medie este prea mare și neomogenă, nu se supune direct analizei. Bucățile mari se sfărâmă, materialul obținut se amestecă și apoi se procedează la reducerea mărimii probei, prin diverse metode. Una din metodele folosite este metoda sferturilor. În acest procedeu masa de material obținută prin sfărâmare și amestecare se întinde într-un strat sub formă de pătrat, sau cerc și se împarte în 4 sectoare egale. Câte o pereche de sectoare opuse se amestecă din nou într-un strat de aceeași formă și din nou se ia jumătate. (fig.4)



Fig. 4. Modul de obținere a probei medii

Această operație se repetă până când partea rămasă are 25 g. Proba se mărunțește din nou mai fin, în mojarie mari de oțel, apoi substanțele mai puțin dure în mojar de porțelan, sau mori cu bile, iar cele foarte dure în mojarie mici de oțel special numite "mojarie diamant". Pentru produse nu prea dure se folosesc mojarie de agat în care pulberea se freacă nu se pisează, pentru a evita deteriorarea mojarului și a pistilului.

În timpul pulverizării produsele se impurifică adesea cu materialul din care este confecționat mojarul. Astfel mojarie de agat se pot întrebuința pentru materiale mai puțin dure decât agatul, care are duritatea 7. Mojarie de pistil din carbură de bor sunt de cinci ori mai dure decât agatul și contaminează în cea mai mică măsură probele.

Morile cu bile de oțel, ceramice sau de agat asigură o pulverizare rapidă a probei.

Sistemul de pulverizare Wig - L - Bug constă într-un tub conținând o bilă, care se deplasează printr-o mișcare dus - întors. Pentru materialele dure dispozitivul este confecționat din oțel, agat, carbură de wolfram. Moara de laborator Shatterbox se bazează pe rotirea unui "puck" în interiorul unui container pentru măcinare cu 825 rotații pe minut reușind să pulverizeze până la 100g material. Containerele sunt confecționate din carbură de wolfram și zirconiu pentru probele foarte dure.

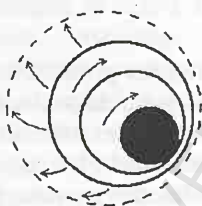


Fig. 5. Principiul măcinării Shatterbox.

Materialul pulverizat se așează din nou sub formă de pătrat sau cerc, care se împarte în altele mai mici și se obțin probe finale de 10 - 15 g, care se cern prin site cu o anumită mărime a ochiurilor. Materialul rămas se mojarază, se cerne din nou și se repetă operațiile până când toată pulberea trece prin sită. Din acest material se iau probe pentru analiză.

Luarea probelor din solide poate implica mase foarte mari, cum ar fi încărcătura unui vagon cu cărbune, sau foarte mici ca de exemplu tabletele farmaceutice.

La controlul de calitate al fabricării tabletelor farmaceutice se alege un număr mare de tablete, care se cântăresc, se mojarază obținându-se o pudră. Se ia pentru analiză o cantitate de pudră cântărită și rezultatul se raportează la o tabletă.

Pe parcursul obținerii probei medii finale trebuie să se acorde atenție menținerii stabilității probei, dar și ulterior păstrării sale. De multe ori mărunțirea poate cauza schimbări ale substanței (se poate oxida, sau poate pierde parțial apa de cristalizare) de aceea mărunțirea finală trebuie făcută rapid.

Materialele foarte moi, ca de exemplu țesuturi umede de origine vegetală sau animală, pot fi mojarate cu ușurință în mojar ceramic, în care în prealabil se omogenizează o porțiune din acel

material se spală apoi bine mojarul cu apă distilată, după care se prelucrează proba, care va fi supusă analizei. Tot în acest scop pot fi întrebuințate dispozitivele Wig – L – Bug de omogenizare a probei confecționate din material plastic.

3.2.1.2. Materiale lichide .

Colectarea probelor din lichide staționare neomogene se face cu un vas simplu, care poate fi de sticlă sau polietilenă. Din rezervoarele cu lichid staționar, probele se colectează din mai multe puncte ale suprafeței lichide și de la diferite adâncimi.

Colectarea lichidelor în mișcare (râuri, conducte, canale, etc.) se face asemănător cu colectarea lichidelor aflate în repaus. Probele pentru lichidele care curg prin conducte se colectează prin robinete montate special de-a lungul conductei. Fiecare robinet este prevăzut cu câteva țevi cu capetele îndoite și deschise în sens contrar curgerii lichidului (fig.6).

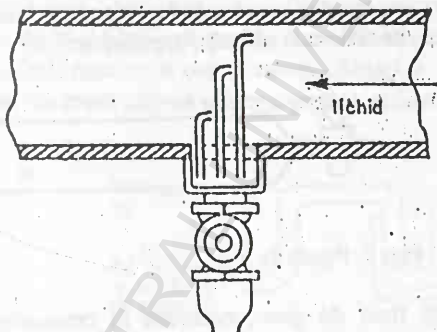


Fig. 6. Robinet pentru colectat lichide din conducte

Probe clinice

Sunt constituite din sânge, ser sau plasmă, suc gastric, urină, lichid cerebrospinal. Fiecare dintre acestea prezintă problemele sale specifice în ceea ce privește colectarea și manipularea probei. De exemplu la colectarea probei de sânge sau a altei probe fiziologice, persoanele care colectează trebuie să fie la curent cu următoarele precauții:

- Constrângerea fluxului de lichid din care se colectează proba trebuie să fie minimă, deoarece o imobilizare prelungită poate modifica valorile chimice;
- Probele nu trebuie să fie luate în timp ce sunt administrate soluții pe cale intravenoasă ;
- Seringile și containerul utilizat pentru transport trebuie sterilizate foarte corect;

- Cantitatea de probă colectată să fie suficientă, pentru a permite analistului determinarea respectivă;
- Analistul trebuie să fie înștiințat de orice măsură luată pentru a conserva proba și în mod special, dacă în probă sunt adăugate alte substanțe.

3.2.1.3. Substanțe gazoase

Există trei metode de bază pentru colectarea gazelor: prin expansiune într-un container ce poate fi ulterior evacuat; prin spălare; prin înlocuire cu un lichid.

În toate cazurile trebuie să se cunoască volumele vaselor de colectare, temperatura și/sau presiunea. În mod obișnuit vasele de colectare sunt confecționate din sticlă (sau se poate utiliza și alt material inert) și trebuie să fie prevăzute cu un orificiu de intrare și unul de ieșire ce pot fi deschise și închise în mod convenabil.

Pentru colectarea acestora se utilizează pipete de gaz (fig. 7), seringi, baloane speciale cu robinete, aspiratoare etc.

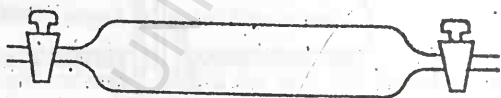


Fig. 7. Pipetă de gaz

Cantități mici de gaze, necesare în cromatografia de gaze se colectează exclusiv cu ajutorul unor seringi de diferite mărimi prevăzute cu șurub micrometric pentru măsurarea precisă a volumului de gaz colectat.

Colectarea gazelor aflate în cilindri sub presiune se face prin intermediul unui reductor de presiune, iar pentru gazele aflate în mișcare prin conducte prin dispozitive speciale (fig. 8).

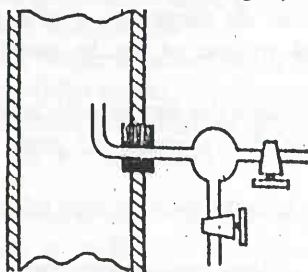


Fig. 8. Robinet pentru colectat gaz din conducte

Datorită poluării sunt depuse multe eforturi pentru studiul și supravegherea calității aerului. Presupunând că se urmărește determinarea poluanților dizolvați sau în suspensii, pentru colectarea unei probe de aer sunt necesare următoarele:

- Un dispozitiv de curgere utilizat pentru a măsura volumul probei de aer. Acest dispozitiv trebuie să fie calibrat exact.
- Colectorul pentru probă, care trebuie să fie prevăzut cu un filtru sau o soluție absorbantă, pentru a reține diferiți compuși contaminanți din aer. Eficiența lor trebuie să fie 100%.

Luarea probelor din atmosferă este mult mai dificilă deoarece intervin diverși factori: vântul, ploaia, temperatura. Tipul metodei de prelevare a probelor depinde de proprietățile chimice și fizice ale substanțelor de determinat în atmosferă. În general proba atmosferică este trecută printr-o serie de filtre fine sau printr-o soluție de reținere. Primul caz este recomandat pentru izolarea substanțelor sub formă de particule, se controlează acțiunea de filtrare prin porozitatea dispozitivului. În cel de al doilea caz, proba atmosferică este prelucrată printr-o coloană de soluții care rețin componenții căutați în urma reacției chimice. În fig. 9 sunt ilustrate câteva scheme pentru colectarea probelor de aer.

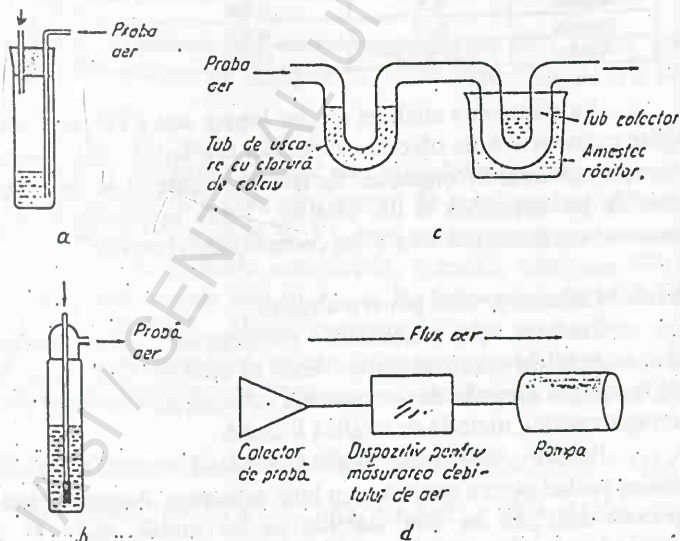


Fig. 9. Colectarea probelor de aer: (a) cu ajutorul unei soluții de captare utilizând un absorbant fritat; (b) și (c), cu ajutorul unui captator cu răcire și (d) cu ajutorul unui aranjament incluzând absorbant, dispozitiv de măsurare a debitului și pompă.

3.2.1.4. Păstrarea probei medii finale

Compoziția probei se poate schimba cu timpul după colectare din cauza unor transformări chimice interne, reacții cu aerul sau interacția probei cu recipientul în care se păstrează. Suprafețele de sticlă sunt cunoscute pentru reacțiile de schimb ionic, care pot altera concentrațiile speciilor ionice dintr-o soluție. Materialul plastic, în special teflonul este preferabil pentru vasele de colectare. Chiar și containerele de plastic pot fi o sursă de contaminare, în special dacă ele nu se spală înaintea întrebuințării. Tabelul 7 arată un conținut de magneziu în probele de ser crescut printr-un factor de 7 când au fost păstrate containere de polietilenă nespălate înainte de analiză. Acele de oțel sunt o sursă comună de contaminare cu ioni metalici ai probelor biologice. Containerelor spălate au fost clătite de două ori cu apă distilată din vase de cuarț, care induc o contaminare mai redusă decât sticla.

Tabelul 7 Concentrația manganului în ser păstrat în containere de polietilenă spălate și nespălate.

Container	Mn ng/mL	Container	Mn ng/mL
nespălat	0,85	spălat	0,096
nespălat	0,55	spălat	0,018
nespălat	0,20	spălat	0,12
nespălat	0,67	spălat	0,10
Media	0,57 ± 0,27	Media	0,084 ± 0,045

La efectuarea analizei rocilor lunare sau a oricărui material de origine extraterestră un obiectiv important urmărit îl constituie stabilirea prezenței substanțelor organice. Se iau fragmente și se iau porțiuni din acesta de la suprafață și din interior. Toate operațiile se execută în camere cu aer filtrat pentru a evita contaminarea terestră.

3.2.1.5. Mărimea probei pentru analiză

Precizia și exactitatea rezultatelor unei analize sunt determinate și de mărimea probei luată în analiză. Cantitatea de probă luată în analiză depinde de: compoziția substanței, conținutul procentual al componentului, metoda de analiză folosită.

Pentru numeroase analize standard, normele referitoare la mărimea probei pentru analiză sunt bine precizate. Aceste norme trebuie respectate căci ele au fost stabilite pe un număr mare de analize, necesitând un studiu statistic pentru obținerea unei precizii și exactități convenabile. Probele macro se iau în limitele 0,1 – 1 g și se utilizează în metodele macro., în metodele semimicro se iau probe între 0,01 – 0,1 g. Metodele gravimetrice sau titrimetrice se utilizează în cazul analizei

constituenților majori și uneori minori, iar metodele instrumentale pentru analiza constituenților minori.

3.2.2. TRECEREA ÎN SOLUȚIE A PROBELOR.

3.2.2.1. Solubilizarea probelor anorganice

În vederea analizei, proba se trece în soluție fie prin dizolvare într-un solvent convenabil, fie prin dezagregare, atunci când proba nu este solubilă.

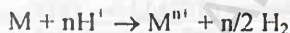
Primul dizolvant care se folosește este apa și numai când proba nu se dizolvă sau hidrolizează se folosește un acid mineral, sau amestec de acizi, sau baze. Tratarea substanței solide insolubile în apă, în scopul trecerii în soluție se numește dezagregare. Dezagregarea se face pe cale umedă sau pe cale uscată.

3.2.2.1.1. Dezagregarea pe cale umedă.

În funcție de proprietățile substanței de analizat, de scopul dezagregării, se aleg acizi sau baze. În tabelul 8 sunt prezentați cei mai comuni acizi pentru dezagregarea materialelor anorganice.

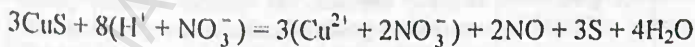
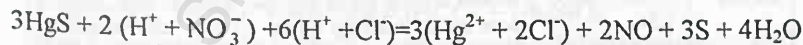
a) Compușii care se pot reduce sunt atacați de: HCl concentrat la cald de exemplu dezagregarea MnO_2 ; HCl în prezența SnCl_2 (dezagregarea minereurilor de fer).

b) Metalele care se oxidează ușor sunt dezagregate de HCl, HBr, HF, H_2SO_4 diluat, HClO_4 diluat cu degajare de H_2 ; exemplu: Zn, Al, Fe, Ni, conform reacției redox:



Aluminiul formează un strat protector care inhibă dizolvarea.

c) Compușii care se oxidează greu sunt atacați de acizi oxidanți (HNO_3 , HClO_4 , apa regală). Apa regală și HClO_4 sunt cei mai puternici oxidanți putând trece în soluție oțelurile inoxidabile, metalele prețioase. HNO_3 atacă cele mai multe metale dar nu Au și Pt, care se dizolvă într-un amestec 3:1 (v/v) de HCl : HNO_3 concentrați, care se numește apă regală. Astfel o serie de sulfuri ca cea de cupru se dizolvă în HNO_3 diluat la cald spre deosebire de HgS care nu se dizolvă decât în apă regală



Un amestec de HNO_3 și HF atacă carburile refractare. Puterea oxidantă a HClO_4 concentrat, la fierbere crește la adăugare de H_2SO_4 concentrat și catalizatori astfel ca V_2O_5 și CrO_3 . Dezagregarea se conduce convenabil într-o bombă de teflon, încălzită într-un cuptor cu microunde. De exemplu vasul din fig. 10. are un volum de 23 mL și

dezagregă până la 1g material anorganic (sau 0,1g material organic, care eliberează foarte mult CO_2 , în până la 15 mL acid concentrat). Cuptorul cu microunde încălzește conținutul până la 200°C într-un minut. Pentru a preveni explozia capacul eliberează gazul din vas când presiunea internă depășește 8 Mpa (80 atm).

Tabelul 8. Acizi pentru dizolvarea probei

Acid	Compoziția (% și densitate)	Observații
HCl	37% 1,19 g/mL	Acid neoxidant întrebuințat pentru multe metale, oxizi, sulfuri, carbonați și fosfați. Compoziția constantă la 109°C este de 20% HCl. As, Sb, Ge și Pb formează cloruri volatile, care se pot pierde din vasele deschise.
HBr	48 – 65%	Ace proprietăți de dizolvare similare HCl. Compoziția constantă la fierbere este 48%, HBr la 124°C .
H_2SO_4	95-98% 1,84 g/mL	Solvent bun și punctul său de fierbere este de 338°C . Atacă metalele și deshidratează și oxidează compuși organici.
H_3PO_4	85% 1,7 g/mL	Acidul fierbinte dizolvă oxizii refractari insolubili în alți acizi. Devine anhidru la temperatură în jur de 150°C . se deshidratează la acid pirofosforic la $\sim 200^\circ\text{C}$. ($\text{H}_2\text{PO}_3 - \text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$) și se deshidratează la acid metafosforic ($[\text{HPO}_3]_n$) la $\sim 300^\circ\text{C}$.
HF	59% 1,16 g/mL	Se întrebuințează în primul rând pentru a dizolva silicații, formând SiF_4 volatilă. Acest produs și excesul de HF este îndepărtat prin adăugare de H_2SO_4 sau HClO_4 și încălzire. Compoziția constantă de fierbere la 112°C este 38% HF. Se întrebuințează în vase de teflon, argint sau platină. Este extrem de nociv după contactul cu el sau după inhalare. Fluorurile de As, B, Ge, Se, Ta, Nb, Ti și Te sunt volatile. LaF_3 , CaF_2 și YF_3 precipită F- este îndepărtat la adăugare de H_3BO_3 și adus la sec în prezența H_2SO_4 .
HClO_4	60 – 70% 1,54– 1,67g/mL	Acidul rece și diluat nu este oxidant, însă acidul concentrat fierbinte este extrem de puternic oxidant, exploziv, în special utilizat pentru materiale organice care deja au fost parțial oxidate cu HNO_3 fierbinte. Compoziția constantă de fierbere la 203°C este 72%. Înainte de a utiliza HClO_4 , se evaporă proba aproape de sec, de câteva ori cu HNO_3 pentru a distruge pe cât posibil cea mai mare parte a materialului organic.

Bomba nu poate fi confecționată din metal care absoarbe microundele. Un avantaj al unei bombe este acela că poate fi răcită înainte de a fi deschisă, astfel prevenind pierderea produșilor volatili.

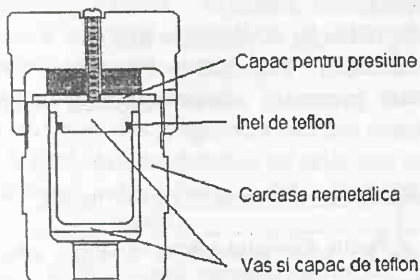
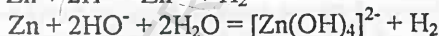
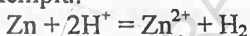


Fig. 10. Dezagregarea cu microunde într-o bombă de teflon.

d) Formarea unor complecși favorizează oxidarea (dezagregarea). Astfel aliajele de Mo, Nb sunt atacate în mediu de HNO_3 și HF datorită formării unor complecși cu ionul F^- ; silicații, rocile silicoase sunt atacate în prezența HF .

e) Foarte rar în loc de acizi se întrebunțează soluții alcaline 25% (NaOH , KOH) pentru metale cu caracter amfoter (zincul, aluminiul) care se dizolvă tot așa de bine în hidroxizi alcalini ca și în acid clorhidric, de exemplu:



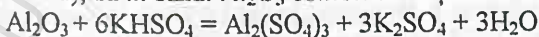
3.2.2.1.2. Dezagregarea pe cale uscată – Substanța de analizat se amestecă cu reactivi de dezagregare solizi, încălzindu-se într-un creuzet de Pt, Fe, Ni etc. la temperatură ridicată, până la topire, când se obțin combinații solubile în apă sau în soluții de acizi. După natura fondantului deosebir:

a) Dezagregarea alcalină – cu Na_2CO_3 anhidru, K_2CO_3 , NaOH , KOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

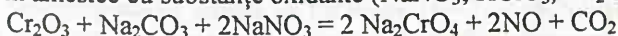
De exemplu: $\text{BaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$

BaSiO_3 insolubil trece în BaCO_3 care se poate solubiliza în mediu acid

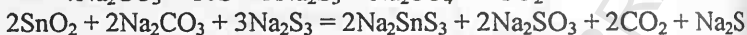
b) Dezagregarea acidă (cu fondanți acizi: piro-sulfatul de potasiu, sulfat acid de potasiu), ca în cazul Al_2O_3 conform reacției:



c) Dezagregarea alcalină oxido-reducătoare, când se folosesc fondanți alcalini, în amestec cu substanțe oxidante (NaNO_3 ; KClO_3 , Na_2O_2).



d) Dezagregarea alcalină prin sulfurare când se poate folosi Na_2CO_3 și S. Prin topirea acestui amestec se formează polisulfurile care solubilizează combinațiile unor metale (Sn, Mo, V) sub formă de tiosăruri solubile.



În tabelul 9 sunt prezentați câțiva fondanții pentru probe cu compoziție variată.

Tabelul 9. Fondanți pentru dezagregare pe cale uscată.

Fondant	Creuzet	Utilizări
Na_2CO_3	Pt	Pentru dizolvarea silicaților (argile, roci, minerale, sticle) oxizi refractari, fosfați insolubili și sulfati
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ LiBO_2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Pt, grafit aliaj Au-Pt aliaj Au-Rh-Pt	Borați individuali sau amestecuri se utilizează pentru a dizolva aluminosilicații, carbonații și probele cu concentrații mari de oxizi bazici. $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ este numit tetraborat, iar BO_2^- metaborat.
NaOH sau KOH	Au, Ag	Dizolvă silicații și SiC. Se produce spumă când se elimină apa din fondant, încât este cel mai bine de a topi mai întâi fondantul și apoi de a adăuga proba. Capacitatea analitică este limitată de impuritățile din NaOH și KOH.
Na_2O_2	Zr, Ni	Bază puternică și un bun agent oxidant pentru silicații care nu se dizolvă cu Na_2CO_3 . Este utilizat pentru aliaje de fier și crom. Deoarece el atacă lent creuzetele, un procedeu bun este de a acoperi în interior creuzetul de Ni cu topitură de Na_2CO_3 , se răcește și se adaugă Na_2O_2 . Topiturile cu peroxid au temperatura mai joasă decât cele cu carbonat și astfel se protejează creuzetul.
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Porțelan SiO_2 , Au, Pt	Pirosulfatul de potasiu ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) se prepară prin încălzirea KHSO_4 până când pierde apa și spumarea încetează. O alternativă o reprezintă persulfatul de potasiu $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ care se descompune la $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ după încălzire. Este adecvat oxizilor refractari, dar nu pentru silicați.
B_2O_3	Pt	Întrebuințat pentru oxizi și silicați. Avantajul principal este că fondantul poate fi complet îndepărtat ca metilborat volatil $[\text{CH}_3\text{O}]_3\text{B}$ prin câteva tratamente cu HCl în metanol.
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + Li_2SO_4 (2:1 g/g)	Pt	Exemplul puterii amestecului de a dizolva silicații refractari și oxizii în 10-20 min. la 1000°C . Un gram de fondant dizolvă 0,1g probă. Topitura se dizolvă ușor în 20 mL HCl 1,2 M fierbinte.

3.2.2.2.. Descompunerea substanțelor organice în vederea determinării elementelor anorganice

Elementele anorganice care fac parte din compoziția unor substanțe organice (element – organice, combinații complexe cu liganzii organici, produși organici naturali ca de exemplu plante, fragmente de plante țesuturi animale etc.) pot fi determinate numai după descompunerea probei organice.

3.2.2.2.1. *Procedee de descompunere pe cale umedă.*

Au la bază descompunerea cu acizi sau amestecuri, care cel mai bine se realizează într-o bombă de teflon (fig. 10), în cuptor cu microunde.

Acidul sulfuric concentrat, sau cu adaos de Na_2SO_4 anhidru pentru a ridica temperatura de fierbere este utilizat mai ales pentru probele cu care acidul azotic ar putea da unii oxizi insolubili, cum este SnO_2 . Distrugerea substanței organice cu H_2SO_4 concentrat în prezența unor catalizatori (CuSO_4 , Hg etc.) se realizează în mod asemănător, prin metoda de analiză a azotului total (metoda Kjeldahl).

Acidul azotic concentrat. Pentru a evita aprinderea substanței organice, proba se carbonizează mai întâi, apoi se adaugă acid azotic și se încălzește. Descompunerea cu HNO_3 fumans (care conține un exces de NO_2) într-un tub de sticlă rezistentă închis la $200^\circ - 300^\circ\text{C}$ se numește metoda Carius.

Există posibilitatea utilizării unui aparat de descompunere pe cale umedă. Acidul sulfuric sau un amestec de H_2SO_4 și HNO_3 (~ 15 mL pe gram de probă) se adaugă la substanța organică într-un tub de descompunere la care este atașat un cap pentru refluxare. În prima etapă proba este carbonizată 10 – 20 min. prin refluxare lentă până când toate particulele s-au dizolvat și soluția are un aspect uniform negru. Proba se răcește 1-2 minute. Oxidarea se conduce în continuare prin adăugarea H_2O_2 sau HNO_3 prin capul de refluxare până când culoarea dispare. Dacă soluția nu este omogenă se reglează aparatul astfel ca toate sărurile să treacă în soluție. Operația de oxidare și solubilizare se poate repeta. Procesul poate decurge automat, cu furnizarea reactivilor prin intermediul unei pompe peristaltice programată.

Avantajul întrebuițării descompunerii cu microunde într-o bombă de teflon este sugestiv ilustrat la descompunerea unui țesut animal. 0,25 g țesut pentru analiza ulterioară a urmelor de metale se descompune cu 1,5 mL 70% HNO_3 și 1,5 mL H_2SO_4 96% ambii de înaltă puritate și încălzire în cuptor de microunde pentru 1 minut.

Descompunerea umedă cu refluxare $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ (fig. 11) este larg aplicată dar este un procedeu periculos deoarece acidul

percloric cauzează numeroase explozii. Mai întâi proba se încălzește lent până la fierbere cu HNO_3 , se evaporă aproape de sec și se repetă operația cu noi porțiuni de HNO_3 . După răcire la temperatura camerei se adaugă HClO_4 și este necesar un exces de HNO_3 când proba are un conținut ridicat de substanțe anorganice.

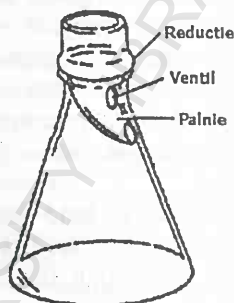


Fig. 11. Capul pentru refluxare la descompunerea pe cale umedă într-un flacon Erlenmeyer

Combinăția Fe^{2+} și H_2O_2 se numește reactivul Fenton, poate oxida materialul organic în soluții diluate. De exemplu componenții organici ai urinei au fost descompuși în 30 min. la 50°C pentru a elibera urmele de mercur, care au fost ulterior analizate. O probă de 50 mL a fost corectată la pH 3 – 4 cu H_2SO_4 0,5 M. Apoi 50 μL de sulfat de amoniu feros apos $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ s-a adăugat urmat de 100 μL de H_2O_2 30%. În trecut s-a considerat că reactivul Fenton generează radicali OH, în prezent se crede că speciile $\text{Fe}^{\text{II}} \text{OOH}$ sunt cele active.

3.2.2.2.2. Procedee de descompunere pe cale uscată

Prin simpla calcinare a unor probe organice care conțin elemente metalice se pot transforma în oxizi, carbonați, metale libere, care apoi se dizolvă în acizi. Procedeeul prezintă dezavantajul că o serie de componenți volatili (halogenii, P, As, Sb, B etc.) se pierd, mai ales din cauza reducerii cu cărbunele rezultat din arderea substanțelor organice.

Dacă substanța analizată se amestecă cu CaO , MgO sau cu NaOH și pe urmă se calcinează, se pot evita pierderile de halogeni P, S, B. Substanțele organice cu Ag, Au, Pt prin calcinare se reduc până la metale. Calcinarea lor se face în creuzete de porțelan, deoarece calcinate în creuzet de platină formează cu aceasta aliaje ușor fuzibile. Pentru distrugerea substanțelor organice, care conțin sulf sau halogeni, în vederea dozării lor se ard în atmosferă de oxigen. Combustia se face într-un flacon conic (750 – 1000 cm^3) din sticlă rezistentă, cu dop rotat,

de care este fixată prin sudare o vergea de sticlă, la capătul celălalt având sudat un coșuleț de platină (flacon Schöniger) prezentat în fig.12.

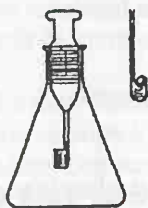


Fig. 12. Flacon de ardere a substanțelor organice în oxigen.

În coșuleț se introduce proba cântărită, învelită într-o bucăciță de hârtie de filtru cantitativă. În flacon se introduce apă oxigenată când urmează să se dozeze sulful sau o soluție de hidroxid de sodiu pur, când se vor determina halogenii.

3.2.3.INTERPRETAREA ȘI PRELUCRAREA REZULTATELOR ANALIZEI.

Rezultatele analizei obținute prin diferite metode se pot exprima din punct de vedere chimic și numeric și statistic

3.2.3.1.Exprimarea chimică – se referă la modul de prezentare a componentului de analizat; calculul se face fie în raport:

- cu elemente (Zn, Fe, C etc.)
- cu ionii (Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- ...)
- cu oxizii elementelor SO_2 , Al_2O_3
- fie ținând seama de starea de oxidare a componentului: FeO sau Fe_2O_3 ; NO_2^- ; NO_3^-

În cazul analizelor materialelor tehnice, care conțin umiditate exterioară, sau higroscopică adeseori rezultatul analizei se raportează la substanța uscată. Se numește substanță uscată suma tuturor componentelor produsului, fără umiditate exterioară sau apă higroscopică. Ea poate fi obținută prin uscarea probei până la greutatea constantă între $105 - 110^{\circ}C$.

Raportarea rezultatului analizei la substanța uscată dă o imagine mai clară asupra compoziției chimice a materialului de analizat, deoarece conținutul umidității probei variază în funcție de anumiți factori (gradul de fărâmițare al probei, pregătirea ei pentru analiză etc.).

3.2.3.2. Exprimarea numerică

Pentru calculul numeric al constituenților se folosește expresia generală.

$$\text{Exprimare numerică} = \frac{q}{Q} \cdot f \quad (38)$$

q - cantitatea de constituent din probă

Q - cantitatea de probă

f - factor

În funcție de valorile lui f , q , Q rezultatele se pot exprima astfel:

a) Dacă q și Q sunt exprimate în unități de masă și $f = 100$ rezultatul se va exprima în procente de greutate (P_w^w):

b) Dacă q și Q sunt exprimați în unități de masă și $f = 1.000.000$ rezultatul se exprimă în părți per milion (p.p.m.) din conținutul de component de analizat.

c) Dacă q și Q sunt exprimați în unități de volum $f = 100$ rezultatul se va exprima în procente de volum P_v^v .

În funcție de starea de agregare a substanței de analizat, rezultatele se exprimă în mod diferit.

- *Substanțe solide* - Dacă proba de analizat este solidă rezultatele se vor exprima în procente de greutate:

$$P_w^w = \frac{\text{masa constituențului}(w)}{\text{masa probei } W} \cdot 100 \quad (39)$$

La concentrații mici ale constituențului de analizat este mai indicat ca rezultatul să se exprime în p.p.m. De exemplu, dacă într-o probă de 1g material se găsesc 0,005 mg zinc este mai comod de a exprima prin 5 p.p.m. Zn în loc de 0,0005 % Zn.

- *Substanțele lichide* - Pentru exprimarea concentrației procentuale ale lichidelor există mai multe modalități:

a) procente în greutate, exprimare analoagă ca și în cazul solidelor P_w^w

b) procente în volume, exprimă numărul de părți de constituent, la 100 părți probă exprimată în volume (P_v^v)

c) părți în volume constituent la 100 părți probă în greutate (P_v^w).

Exprimarea cu ajutorul expresiei P_w^w este preferată celorlalte deoarece nu depinde de temperatură.

Substanțe gazoase. În acest caz se folosește exprimarea procentuală în volume P_v^v .

3.2.3.3. Prelucrarea statistică a rezultatelor analizei chimice

3.2.3.3.1. Erori.

Analiza chimică este rezultatul unui șir de operații și măsurători, fiecare fiind însoțite de o serie de erori, care vor fi reflectate în rezultatul final.

Problema esențială a unei determinări analitice constă în aceea că rezultatele obținute trebuie să ofere o imagine cât mai veridică asupra valorilor mărimilor determinate. Din numărul de date obținute trebuie să se aleagă valoarea cea mai bună, adică aceea care se apropie cât mai mult de valoarea adevărată. Pentru aceasta este necesar de a evalua erorile comise în timpul efectuării analizei.

Semnificația termenului de eroare este diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată (reală). Valoarea adevărată este aceea ce rezultă dintr-un grad de rafinare crescut, ca de exemplu valorile date de biroul de standarde.

Clasificarea erorilor.

Erorile care pot afecta rezultatul unei analize după cauzele care le produc pot fi:

- *Erori sistematice (permanente).*

Aceste erori au cauze constante, care pot fi cunoscute și odată descoperite pot fi eliminate sau corectate. După determinarea lor, valoarea obținută se poate adăuga sau scade din rezultatul obținut. Ele se pot datora: metodei de lucru adoptate, aparatelor și manipulării lor, a nerespectării tehnicii de lucru, impurităților din reactivi etc. Suma acestor erori (într-un șir de determinări oricât de mare ar fi) are o valoare finită pozitivă sau negativă.

- *Erorile întâmplătoare (accidentale, aleatorii sau de reproductibilitate).*

Apar datorită unor cauze diferite și de aceea la măsurători repetate se pot schimba ca mărime și ca semn. Cauzele pot fi diverse: variația temperaturii în timpul măsurătorii, neatenția în timpul lucrului, pierderi și impurificări accidentale. Din cauza erorilor accidentale rezultatele nu coincid la repetarea analizei.

Exactitate și precizie.

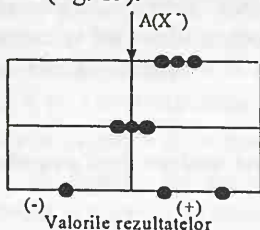
Prin exactitate se înțelege obținerea, în urma unei măsurători, a unei valori cât mai apropiate de valoarea adevărată. Exactitatea este un parametru important al unei metode de analiză, pentru că numai o metodă exactă trebuie să se folosească în practică. Erorile sistematice determină exactitatea metodei.

Precizia sau reproductibilitatea reprezintă concordanța valorilor experimentale. Din cauza erorilor accidentale rezultatele nu coincid la repetarea analizei.

Rezultatele sunt cu atât mai exacte cu cât erorile sistematice sunt mai mici, iar precizia crește cu cât diferența dintre valorile determinate referitoare la un set de determinări este mai mică.

Un grad mare de precizie nu demonstrează întotdeauna exactitatea analizei. Valorile precise pot să nu fie exacte, dacă erorile care cauzează abateri de la valoarea adevărată pot să afecteze toate măsurătorile în egală măsură. Erorile sistematice pot sau nu să afecteze precizia funcție de faptul că rămân sau nu constante într-o serie de măsurători.

Să considerăm că se aplică 3 metode de analiză pentru un analit din probă și se obțin câte trei rezultate prin fiecare metodă, cu o anumită exactitate (fig. 13).



Rezultate cu precizie înaltă, exactitate scăzută

Rezultate cu precizie și exactitate înaltă

Rezultate cu precizie și exactitate scăzută

Fig. 13. Reprezentarea preciziei și exactității

• valoarea obținută experimental

Dacă exactitatea măsurătorii poate fi adesea garantată prin corectarea erorilor sistematice, precizia rămâne totuși limitată la erorile accidentale, care afectează reproductibilitatea măsurătorii.

Pentru prezentarea unui rezultat cât mai precis se aplică erorilor accidentale calculul statistic, ceea ce permite obținerea rezultatului unei analize chimice într-o formă corespunzătoare și dă posibilitatea verificării determinărilor obținute.

După modul de exprimare erorile pot fi absolute și relative.

- Eroarea absolută (e_a).

Reprezintă diferența dintre rezultatul experimental x_i și valoarea reală (adevărată) A , sau valoarea mediei aritmetice $\bar{x}$ obținută pe un număr mare de determinări:

$$e_a = |x_i - A| = |x_i - \bar{x}|$$

(40)

- Eroarea relativă (e_r).

Este raportul dintre eroarea absolută și valoarea reală A sau $\bar{x}$. Se poate exprima și procentual:

$$e_r = \frac{e_a}{A} = \frac{e_a}{x}$$

$$e_r \% = 100 \cdot e_r \quad (41)$$

În practica analitică funcție de natura analizei și a metodei $e_r\%$ variază, dar este de dorit să aibă valoare cât mai mică $\leq 1\%$.

3.2.3.3.2. Evaluarea preciziei determinărilor analitice cu ajutorul calculului statistic.

Erorile întâmplătoare ale determinărilor individuale se supun legii de distribuție normală, după curba sub formă de clopot a lui Gauss a cărei expresie este:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (42)$$

în care:

$f(x)$ este frecvența relativă a unei anumite valori x_i

μ - media unei populații infinite, care în lipsa erorilor sistematice se poate considera egală cu A

σ - deviația standard pentru o populație infinită

$(x-\mu)$ - gradul până la care valoarea individuală x_i deviază de la medie

π - constanta 3,14

e - baza logaritmilor naturali

Dacă pentru determinarea valorii A s-ar putea face o infinitate de măsurători s-ar obține o infinitate de valori x_i . Valoarea medie ar coincide cu valoarea adevărată, iar valorile individuale x_i ar fi dispersate în jurul valorii adevărate sau medii. Frecvența valorilor apropiate de valoarea adevărată (sau de medie) este mare și descrește de o parte și alta a lui μ , după legea de distribuție normală când probabilitatea de obținere a unei valori $A + e_a$ este aceeași ca și pentru $A - e_a$.

Curba de distribuție (variația frecvenței în funcție de valorile lui x) (fig.14) este o curbă simetrică cu maximul corespunzând lui $x = A(x)$. Curba prezintă două puncte de inflexiune iar distanța pe orizontală (lățimea curbei), care separă pe aceasta de valoarea medie este tocmai σ - deviația standard pentru o populație infinită (abatere medie pătratică). σ caracterizează precizia metodei de analiză și este în legătură cu dispersia (împrăștierea) determinărilor în jurul mediei aritmetice, adică reflectă concordanța determinărilor; cu cât σ este mai mic cu atât metoda este mai precisă. (fig.15).

Probabilitatea de a determina pe x într-un domeniu (interval) este proporțională cu suprafața de sub curbă corespunzătoare domeniului respectiv raportată la întreaga suprafață de sub curbă. Suprafața de sub întreaga curbă Gauss este considerată egală cu 1, respectiv 100%. Astfel

probabilitatea ca o valoare să se afle în domeniul $\mu \pm \sigma$ este de 68,3%, în domeniul $\mu \pm 2\sigma$ este de 95,4% și în domeniul $\mu \pm 3\sigma$ de 99,7%.

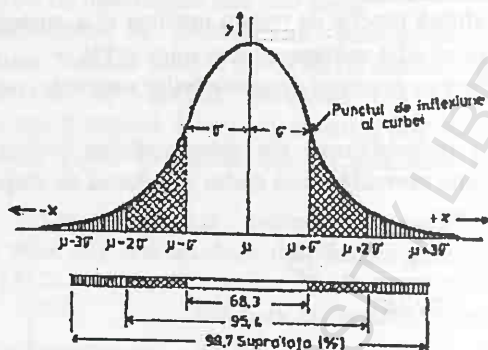
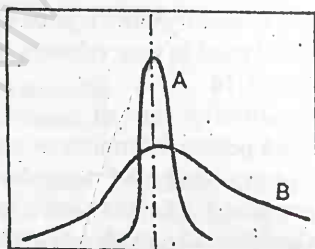


Fig. 14. Distribuția normală a unei populații

Fig.15.Deviația standard. Curba A (σ mic); curba B (σ mare)



Toate aceste considerații sunt valabile numai seriilor mari de determinări ($n > 30$) cărora li se aplică legea de distribuție normală a lui Gauss.

În analiza chimică practic se efectuează un număr mic de determinări, ceea ce este insuficient pentru a cunoaște μ și σ .

Valoarea medie se obține cu relația:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (43)$$

unde x_i este valoarea determinărilor individuale, iar n este numărul determinărilor. $\bar{x}$ reprezintă o bună estimare a lui μ .

Estimarea deviației standard (σ) a populației se face prin deviația standard a probei (s) sau eroarea medie pătratică definită prin:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (44)$$

$n-1$ - reprezintă numărul gradelor de libertate și se notează cu N .

Valoarea s^2 se numește varianță sau dispersie:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{N} \quad (45)$$

Deviația standard a probei s este o măsură a preciziei unei metode.

Deviația standard a mediei $s_{\bar{x}}$ (eroare medie pătratică a mediilor sau eroare standard) :

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (46)$$

$s_{\bar{x}}$ semnifică faptul că atunci când se realizează o serie de valori $\bar{x}$ a „ n ” măsurători (fiecare efectuate în condiții identice), aceste medii vor fi dispersate în jurul valorii adevărate sau a mediei acestor medii, cu $s_{\bar{x}} < s$.

Aprecierea mediei generale cu ajutorul unui număr redus de determinări se numește selecție redusă. Pentru aceasta ar trebui să se cunoască distribuția mărimii t (coeficient student):

$$t = \frac{(\bar{x} - x)}{s} \text{ respectiv } t = \frac{(A - \bar{x})}{s_{\bar{x}}} \quad (47)$$

Distribuția variabilei t funcție de frecvență are loc după legea lui Student (W. Gosset) care are forma:

$$f(t) = B_N \left(1 + \frac{t^2}{N} \right)^{-\frac{N+1}{2}} \quad (48)$$

în care B_N este o constantă iar $N = n-1$ este numărul gradelor de libertate. Valoarea lui t depinde de numărul gradelor de libertate, de probabilitatea aleasă, și este tabelată (tabelul 10).

Probabilitatea P este raportul dintre numărul de cazuri favorabile și numărul total de cazuri posibile și se poate exprima procentual.

Tabelul 10. Valorile lui t pentru câteva grade de libertate și pentru probabilitățile 95% și 99%.

$n-1$	$t(95\%)$	$t(99\%)$
1	12,7	63,6
2	4,3	9,93
3	3,18	5,48
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
10	2,23	3,17
20	2,09	2,85
∞	2,00	2,60

Se observă că pentru un număr de măsurători mai mare ca 20 valorile lui t sunt aproximativ aceleași ca și pentru un număr infinit de măsurători. Graficul curbei de distribuție a variabilei t (student) are alura curbei Gauss. (fig.14.)

Pentru un număr redus de determinări (selecție redusă) valoarea intervalului de o parte și alte a mediei de selecție $\bar{x}$ în care se va găsi o determinare oarecare x_i este de $t \cdot s$.

$$\bar{x} - t \cdot s < x < \bar{x} + t \cdot s \quad (49)$$

Intervalul de încredere (de siguranță sau certitudine) ε este intervalul de o parte și de alta a mediei aritmetice de selecție $\bar{x}$ în care se găsește valoarea adevărată A și este dat de relația: $\varepsilon = t s_{\bar{x}}$

Se poate scrie:

$$\bar{x} - t s_{\bar{x}} < A < \bar{x} + t s_{\bar{x}} \text{ sau } \bar{x} - t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} < A < \bar{x} + t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \text{ respectiv:}$$

$$\bar{x} - \varepsilon < A < \bar{x} + \varepsilon \quad (50)$$

Diferența $x - A$ este o măsură a exactității determinării efectuate.

Pentru a mări exactitatea rezultatului final trebuie mărit numărul determinărilor. Dar creșterea este proporțională cu $\sqrt{n}$ și de la un anumit număr creșterea este nesemnificativă.

Abaterea relativă $\frac{t \cdot s}{\bar{x}}$ caracterizează precizia determinării:

$$\frac{t \cdot s}{\bar{x}} = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \cdot \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n e_{a_i}^2}}{\bar{x}} \quad (51)$$

3.2.3.3.3. Aplicații. Prelucrarea datelor experimentale.

Exprimarea rezultatului final al unei analize

Rezultatul unei analize reprezintă de fapt valoarea cea mai apropiată de valoarea adevărată. În practica analitică pentru un număr redus de determinări ($n < 30$), pentru exprimarea rezultatului final se utilizează relația:

$$A = \bar{x} \pm t \cdot s_{\bar{x}} \quad (52)$$

Ca exemplu să considerăm că la determinarea consumului de permanganat pentru aprecierea oxidabilității unei ape s-au obținut următoarele rezultate exprimate în mg/L KMnO_4 : 26,06; 26,14; 26,32; 26,48.

$$\bar{x} = \frac{26,06 + 26,14 + 26,32 + 26,48}{4} = 26,25$$

$$s = \sqrt{\frac{(26,25 - 26,06)^2 + (26,25 - 26,14)^2 + (26,25 - 26,32)^2 + (26,25 - 26,48)^2}{3}} = 0,187$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,187}{\sqrt{4}} = 0,0935$$

Pentru $N = 3$, $P = 95\%$; $t_p = 3,18$ (din tabel)

$$A = 26,25 \pm 3,18 \cdot 0,0935 = 26,25 \pm 0,297$$

$$26,25 - 0,297 < A < 26,25 + 0,297 \text{ sau } 25,953 < A < 26,547$$

Rezultatul se poate prezenta și astfel:

$$\text{mg KMnO}_4 = 26,25 \quad n = 4 \quad s^2 = 3,49 \cdot 10^{-2}$$

Dispersia scade cu creșterea numărului de determinări și de aceea trebuie indicat n .

Aprecierea unei metode de analiză după rezultatele obținute pe probe cu conținut cunoscut.

De fapt această apreciere permite stabilirea gradului de exactitate respectiv eventuala eroare sistematică a unei metode de analiză. Se fac determinări pe probe cu un conținut cunoscut al analitului. Se calculează t conform formulei:

$$t = \frac{|\bar{x} - A|}{s_{\bar{x}}} \quad (53)$$

și funcție de probabilitatea P și numărul gradelor de libertate media aritmetică de selecție este afectată de o eroare sistematică.

Deci pentru probabilitatea aleasă $|\bar{x} - A|$ poate fi egală cel mult cu $t \cdot s_{\bar{x}}$ încât dacă $|\bar{x} - A| > t \cdot s_{\bar{x}}$ rezultatul $\bar{x}$ este afectat de o eroare sistematică; metoda nu este suficient de exactă.

De exemplu să se stabilească dacă metoda utilizată pentru determinarea oxigenului în apă care a condus la rezultatele: 6,50; 6,49; 6,47 și 6,51 mg/L este suficient de exactă pentru o probă cu conținut cunoscut de 6,53 mg/L.

$$\bar{x} = 6,49$$

$$s = \sqrt{\frac{(6,50 - 6,49)^2 + (6,49 - 6,49)^2 + (6,47 - 6,49)^2 + (6,51 - 6,49)^2}{3}} = 0,0173$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,0173}{\sqrt{4}} = 0,00866$$

$$t = \frac{(6,49 - 6,53)}{0,00866} = 4,61$$

Pentru $P = 95\%$, $N = 3$; $t_p = 3,18$ (din tabel) $\varepsilon = t \cdot s_{\bar{x}} = 3,18 \cdot 0,00866 = 0,027$. Pentru $P = 95\%$ intervalul de siguranță va fi cuprins între $6,49 + 0,027$ și $6,49 - 0,027$ adică $6,517 \pm 0,027$, iar cum valoarea adevărată este $6,53 > 6,517$ rezultă că $t = 4,61$ a apărut din cauza unei erori sistematice.

Compararea mediilor

Testul t (Student) permite compararea mediilor obținute din două serii de date obținute cu aceeași metodă, pe același material de doi chimiști în același laborator sau în laboratoare diferite, ori de același chimist în laboratoare diferite. Se pot obține astfel informații dacă rezultatele medii se deosebesc esențial (eroare sistematică) sau se deosebesc numai întâmplător.

Se calculează t cu formula:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (54)$$

în care:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{n_2} (x_j - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (55)$$

Valoarea lui s este o deviație standard cumulată care utilizează ambele seturi de date. După ce se calculează t se compară cu t din tabele pentru $n_1 + n_2 - 2$ grade de libertate și probabilitatea aleasă. Dacă t calculat este

mai mare decât t_p (din tabele), cele două rezultate sunt semnificativ diferite pentru probabilitatea aleasă.

De exemplu probe de sol au fost analizate în ceea ce privește conținutul în 8-tetracloro-p-dioxină, produs toxic apărut datorită administrării unor erbicide. Rezultatele obținute în două laboratoare diferite pentru o probă de sol au fost exprimate în p.p.b:

Set 1: 91; 87; 101; 99; 95; $n_1 = 5$

Set 2: 95; 92; 81; 89; 94; 93; $n_2 = 6$

Relația pentru s (55) este echivalentă cu:

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n_1 + \sum x_j^2 - (\sum x_j)^2 / n_2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (56)$$

$$\sum x_i^2 = 44.877; (\sum x_i)^2 = 223.729 \quad \sum x_j^2 = 49.456; (\sum x_j)^2 = 295.936$$

$$s = \sqrt{\frac{44.877 - 223.729/5 + 49.456 - 295.936/6}{(5-1) + (6-1)}} = 5$$

$$t = \frac{95-91}{5} \sqrt{\frac{5 \cdot 6}{5+6}} = 1$$

Pentru numărul gradelor de libertate $5 + 6 - 2 = 9$; pentru $P = 95\%$, $t_p = 2,26$.

Deoarece $t < t_p$ există cel puțin siguranța de 95% ca cele două porțiuni din probă analizate să fie identice.

Compararea diferențelor individuale

Se aplică când se utilizează două metode diferite pentru un analit și anume se execută câte o singură măsurătoare pe probe diferite. De exemplu, la determinarea conținutului de colesterol pentru șase probe de plasmă de sânge uman s-a apelat la două tehnici diferite, rezultatele fiind prezentate în tabelul 11.

Tabelul 11. Compararea a două metode pentru determinarea colesterolului.

Proba de plasmă	Conținutul de colesterol (g/L)		Diferența (d_i)
	Metoda A	Metoda B	
1	1,46	1,42	0,04
2	2,22	2,38	-0,16
3	2,84	2,67	0,17
4	1,97	1,80	0,17
5	1,13	1,09	0,84
6	2,35	2,25	0,10
			$\bar{d} = +0,06$

Fiecare probă are conținut diferit de colesterol. Se observă din tabel că metoda B are rezultate mai mici decât metoda A pentru 5 din cele

6 probe. Apelând la compararea diferențelor individuale se poate stabili dacă între cele două tehnici pot exista diferențe semnificative. Pentru aceasta se calculează t cu formula:

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} \quad (57)$$

în care:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (58)$$

unde $\bar{d}$ este diferența medie între metodele A și B iar n este numărul de perechi de date (în acest caz 6). Pentru datele din tabelul 11 deviația standard s_d se calculează astfel:

$$s_d = \sqrt{\frac{(0,04 - \bar{d})^2 + (0,16 - \bar{d})^2 + (0,17 - \bar{d})^2 + (0,17 - \bar{d})^2 + (0,04 - \bar{d})^2 + (0,1 - \bar{d})^2}{6-1}} = 0,12$$

iar $\bar{d}$ introdus are valoarea 0,06

Cu ajutorul lui s_d se calculează t :

$$t = \frac{0,06}{0,12} \sqrt{6} = 1,20$$

Valoarea calculată $t = 1,20$ este mai mică decât t_p (tabelat), care pentru $P = 95\%$ și $N = 5$ are valoarea 2,571. Aceasta dovedește că cele două tehnici nu sunt semnificativ diferite pentru nivelul de siguranță de 95%.

Eliminarea rezultatelor îndoielnice

În cazul unui set de determinări pentru un analit pe aceeași probă o anumită valoare obținută experimental (sau mai multe) poate fi diferită mult de celelalte. A elimina o valoare dintr-un număr redus de rezultate experimentale este o pierdere, iar o înglobare în media aritmetică poate „împurifica” rezultatul și este incorect. Deci se pune problema dacă păstrăm în continuare o anumită valoare, sau dacă o eliminăm ca fiind eronată.

O regulă generală aplicabilă pentru cel puțin 10 valori individuale este aceea că o valoare poate fi eliminată ca fiind îndoielnică, dacă se găsește în afara intervalului $\bar{x} \pm 4s$, atunci când $\bar{x}$ și S au fost calculate fără valoarea în discuție. Domeniul celor „4 sigma” ($\mu \pm 4\sigma$) include 99,99% dintre valori în cazul distribuției normale.

S-au propus mai multe criterii de eliminare dintre care se prezintă criteriul „t” și „Q”.

•Criteriul „t” sau Student

Se calculează valoarea lui „t” cu ajutorul relației:

$$t = \frac{|\bar{x}_{n-1} - x_d|}{s \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}}} \quad (59)$$

unde: x_d – valoarea determinării nesigure

$\bar{x}_{n-1}$ – media aritmetică calculată din $n-1$ determinări (fără x_d)

Se calculează s cu relația:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\bar{x}_{n-1} - x_i)^2}{n-2}} \quad (60)$$

Dacă:

$t > t_p$ rezultatul nesigur (x_d) se va elimina.

$t \leq t_p$ rezultatul nesigur (x_d) nu se elimină și se înglobează în media aritmetică deosebindu-se întâmplător de celelalte.

t se calculează cu formula de mai sus, iar t_p se ia din tabele funcție de probabilitatea aleasă $P\%$ și numărul gradelor de libertate ($n-2$).

De exemplu la analiza Ca^{2+} eliminat în urină (colectată în 24 ore) s-au obținut următoarele rezultate exprimate în mg: 248,12; 280,35; 281,42; 283,65; 300,40. Există îndoieli asupra ultimei valori.

$$\bar{x} = 282,38$$

$$s = \sqrt{\frac{(282,38 - 248,12)^2 + (282,38 - 280,35)^2 + (282,38 - 281,42)^2}{3}} = 1,79$$

$$t = \frac{|282,38 - 300,40|}{1,79 \cdot \sqrt{\frac{5}{4}}} = 9,01$$

$t_p = 3,2$ pentru $N = 3$ și $P = 95\%$

Deoarece $t > t_p$ valoarea 300,40 se elimină și nu se va îngloba în calculul mediei aritmetice.

• Criteriul „Q”

Se așează seria de valori obținute într-un șir crescător și se calculează valoarea lui Q cu relația:

$$Q = \frac{|x_d - x_{d-1}|}{x_n - x_1} \quad (61)$$

unde: x_d – valoarea măsurătorii îndoielnice

x_{d-1} – valoarea celei mai apropiate măsurători de cea îndoielnică

x_n – valoarea ultimei măsurători din șir

x_1 – valoarea celei mai mici măsurători

Dacă: $Q > Q_p$, x_d va fi eliminată

$Q \leq Q_p$, x_d nu se elimină

Q este valoarea calculată cu formula de mai sus, iar Q_p este valoarea tabelată. Valorile variabilei Q sunt tabelate în funcție de numărul de determinări și de probabilitatea $P\%$.

De exemplu o probă de urină colectată în 4 ore a fost analizată pentru a stabili cantitatea de Cl^- eliminată în 24 ore și s-au obținut următoarele rezultate experimentale exprimate în mmoli/L: 145,41, 145,52, 145,69, 145,71, 145,82, 146,30. Se consideră valoare îndoielnică 146,30.

$$Q = \frac{146,30 - 145,82}{146,30 - 145,41} = 0,539$$

Pentru $P = 95\%$, $n = 6$, $Q_p = 0,56$

Deoarece $Q < Q_p$, valoarea 146,30 se păstrează și se înglobează în media aritmetică.

Tabelul 12. Valorile lui Q pentru 3 nivele de probabilitate

Numărul determinărilor	91%	95%	98%
3	0,988	0,941	0,176
4	0,889	0,765	0,846
5	0,780	0,642	0,79
6	0,698	0,560	0,644
7	0,680	0,537	0,586
8	0,634	0,468	0,543
9	0,598	0,437	0,510
10	0,568	0,412	0,483

4. SOLUȚII. ELECTROLIȚI.

4.1. TIPURI DE SOLUȚII.

O soluție este un amestec omogen de două sau mai multe substanțe dispersate molecular unele în altele. Termenul de omogen se referă la faptul că substanțele ce compun o soluție nu sunt perceptibile cu ochiul liber (chiar prin intermediul microscopului), nici nu sunt separabile prin mijloace mecanice ca: filtrare, centrifugare etc. Una din componente care dizolvă se consideră dizolvant sau solvent, iar cealaltă se numește dizolvat sau solut.

a) După starea lor fizică soluțiile sunt: gazoase, lichide și solide.

Gazele indiferent de natura lor chimică sunt miscibile în orice proporție. Soluțiile lichide se împart în: soluții de gaz în lichid (de exemplu CO_2 în

apă); soluții lichid în lichid (etanol în apă) și soluții solid în lichid (NaCl în apă). Soluțiile solide sunt reprezentate de aliaje

b) După efectele care însoțesc prepararea unei soluții acestea pot fi ideale și neideale.

Când se amestecă componente foarte apropiate din punct de vedere chimic și nu se produce efect termic și nici variație de volum soluțiile sunt ideale, astfel ca amestecul de benzen și toluen). Soluțiile neideale se obțin prin amestecarea componentelor cu proprietăți chimice diferite, iar la prepararea lor are loc variație de volum și efect termic (de exemplu introducerea H_2SO_4 în apă produce scădere de volum și ridicarea temperaturii). Interacțiunile existente în soluție sunt de două feluri: între particulele dizolvate și moleculele dizolvantului și între particule dizolvate, între ele.

c) După cantitatea de substanță conținută soluțiile se clasifică în: soluții saturate, nesaturate și suprasaturate.

Soluții saturate – Soluția care conține cantitatea maximă de substanță capabilă să se dizolve într-un anumit solvent, la temperatură determinată, cu formarea unei soluții stabile se numește soluție saturată. Prin introducerea unei noi cantități de substanță într-o asemenea soluție, acesta nu se mai solvă, concentrația soluției nu se schimbă, faza lichidă și solidă găsindu-se în echilibru.

Soluții suprasaturate – Soluțiile care conțin o cantitate de substanță mai mare decât aceea corespunzătoare celei saturate se numește suprasaturată.

Soluții nesaturate – Sunt cele ce conțin o cantitate mai mică decât soluția saturată.

Adăugând cantități noi de substanță în soluția nesaturată, soluția nesaturată se concentrează. Atât soluția nesaturată cât și cea suprasaturată în contact cu faza solidă tind să ajungă la soluția saturată (singura soluție cu concentrația constantă la temperatura dată).

Soluțiile a căror concentrație se apropie de saturație sunt soluții concentrate, iar soluțiile a căror concentrație se deosebește mult de concentrația de saturație se numesc diluate. Termenul de soluție concentrată nu presupune ca soluția să conțină cantități foarte mari de substanță. De exemplu soluțiile concentrate de acid sulfuric se consideră cele ce conțin în jur de 90% H_2SO_4 , în timp ce în cazul soluției de HCl conțin 35% HCl.

4.2. SOLUBILITATE

Concentrația substanței într-o soluție saturată se numește solubilitate. Din punct de vedere al solubilității substanțele se împart în:

- foarte solubile, cu solubilitatea $> 10\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
- ușor solubile, cu solubilitatea $1 - 10\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
- solubile, cu solubilitatea $0,1 - 1\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
- puțin solubile, cu solubilitatea $0,01 - 0,1\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
- foarte puțin solubile, cu solubilitatea $0,001 - 0,01\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$
- insolubile, cu solubilitatea $< 0,001\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$

4.3. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIILOR.

Concentrația unei soluții poate fi definită în general prin cantitatea de dizolvat conținută într-o anumită cantitate de solvent, sau soluție. Unitățile de concentrație pot fi clasificate în mai multe moduri :

a) Conform naturii speciilor sub care se găsește solvitul în soluție se pot distinge:

- concentrații aparente (analitice, formale) în care solvitul este considerat în totalitatea lui și se face abstracție că substanța dizolvată poate suferi modificări prin dizolvare (ionizare, asociere etc)
- concentrații reale, prin care se pun în evidență calitativ și cantitativ speciile solvitului din soluție (ioni, atomi, molecule etc.), cât și natura unor procese fizico-chimice (ionizări, asocieri etc.). De exemplu, dacă se dizolvă în apă 0,01 moli de clorură de sodiu într-un litru de soluție, concentrația aparentă este 0,01 mol/L. În realitate însă în soluție se găsesc (concentrația reală) 0,01 ion - g/L Na^+ și 0,01 ion - g/L Cl^- .

b) Un alt mod de clasificare a unităților de concentrație se referă la unitățile metrice de măsurare a soluției, sau solventului precum și alte unități speciale (tab.13).

- concentrația procentuală – reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100g soluție (concentrația procentuală de masă), sau numărul de cm^3 de substanță dizolvată în 100 cm^3 soluție (concentrația procentuală de volum).
- concentrația molară – reprezintă numărul de moli de substanță dintr-un litru de soluție (M molaritatea soluției); În calcule de echilibru pentru concentrația molară se folosesc paranteze pătrate, în care se introduce simbolul chimic.
- concentrația normală (valară) – reprezintă numărul de echivalenți dintr-un litru și se notează cu N.

Întrebuințarea soluțiilor normale permite să se calculeze volumele din aceste soluții, care trebuie să se amestece pentru ca substanțele pe care le conțin să reacționeze în totalitate. Întrucât substanțele dizolvate reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor, volumele de soluții folosite într-o reacție trebuie să conțină același număr de echivalenți gram.

Dacă soluțiile sunt de aceeași normalitate se vor întrebuința volume egale din aceste soluții, iar dacă soluțiile au normalități diferite volumele sunt invers proporționale cu normalitățile:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ și } \frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad (62)$$

V_1 și V_2 sunt volumele consumate în reacție.

N_1 și N_2 sunt normalitățile.

- titrul - în titrimetrie frecvent se folosește acest mod de exprimare a concentrației, titrul în raport cu reactivul folosit notat cu T , reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată într-un mL de soluție.

$$T = \frac{a}{1000} = \frac{N \cdot E}{1000} \quad (63)$$

unde: a - cantitatea de substanță dintr-un litru de soluție;

N - normalitatea soluției;

E - echivalentul gram al substanței.

Titlul rațional (T_{M_1/M_2}) este dat de numărul de grame substanță ce se determină (M_2) care corespunde la un mL soluție titrant (M_1). De exemplu $T_{HCl/CaO} = 0,0045$ înseamnă că 0,0045 g CaO vor fi neutralizate de 1 ml HCl.

Tabelul 13 . Unități de concentrație

Denumirea	Simbol	Definiție	Dimensiuni
a - Unitatea de măsură a soluției este exprimată în unități metrice de volum			
formală	F	moli solvit/L de soluție	mol/L
molară	M	moli de specie/L de soluție	mol/L
normală	N	echivalenți de solvit/L de soluție	equiv./L
procentuală	% v/v	(volumul solvitului /volumul soluției) x 100	mL/100mL
procentuală	% g/v	(masa solvitului/volumul soluției) x 100	g/100 mL
titrul	T	(masa solvitului/1 ml soluție)	g/mL
titrul rațional	T_{M_1/M_2}	(masa lui M_2 care corespunde la 1 ml soluție M_1)	$gM_2/1mLM_1$
b-Unitatea de măsură a soluției sau solventului este exprimată în unități metrice de masă			
molală	m	moli solvit/kg solvent	
procentuală masă/masă	% g/g	(masa solvitului /masa soluției)·100	g/100g
părți la milion	p.p.m	(masa solvitului/masa soluției)·10 ⁶	
c - Unități speciale			
fracția molară	x	nr. de moli component/nr. total de moli	-
densitatea	ρ	unitatea de masă/unitate de volum	g/cm ³
densitatea relativă	d	masa soluției/masa unui volum egal de apă	

4.4. ELECTROLIȚI

4.4.1. TIPURI DE ELECTROLIȚI

După rezistența pe care o opun la trecerea curentului electric substanțele se împart în: buni conductori, semiconductori și izolatori

Metalele sunt conductori de ordinul I sau electronici, sărurile și bazele în soluții sau topitură și acizii în soluții sunt conductori de ordinul II sau ionici.

Conductibilitatea electrică atât în soluții cât și în topitură se datorează existenței ionilor care migrează, sub influența curentului electric. Soluțiile acestor tipuri de conductori ionici se numesc soluții de electroliți. Majoritatea substanțelor anorganice sunt electroliți, dintre substanțele organice numai acizii, bazele și sărurile aparțin acestei categorii. Electroliți pot fi : tari; de tărie mijlocie și slabi.

Electroliții tari disociază în soluții total în ioni (majoritatea sărurilor, acizi tari și baze tari). Electroliții slabi disociază parțial (acizi slabi, baze slabe, săruri astfel ca: HgCl_2 , CdI_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$).

Soluțiile care nu conduc curentul electric se numesc soluții de neelectroliți. Aceste soluții conțin substanța dizolvată sub formă de molecule. Majoritatea combinațiilor organice aparțin acestei categorii, de exemplu hidrocarburile, cetonele, eterii, zaharurile etc. Dintre combinațiile anorganice amintim $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Pentru neelectroliți sunt valabile legile soluțiilor ideale, adică urcarea punctului de fierbere și depresiunea punctului de topire corespunzător greutateii moleculare.

Soluțiile de electroliți au punctele de fierbere mai ridicate, de solidificare mai mici, presiunea osmotică mai mare, decât prevedea teoria lui Van 't Hoff care a extins legile gazelor perfecte la soluții.

Aceste anomalii au fost explicate de către S. Arrhenius în 1887 prin teoria disociației electrolitice, conform căreia în soluții substanțele sunt disociate sub formă de ioni. Ionii sunt aceia care conduc curentul electric. Disocierea electrolitică este un proces reversibil. La un moment dat se stabilește un echilibru dinamic între procesul de disociație și cel de refacere a moleculelor.



4.4.2. MECANISMUL DISOCIERII ELECTROLITICE

Prin dizolvarea unei substanțe într-un solvent se formează ioni (care pot fi solvatați sau complecși) ca urmare a interacțiunii dintre acea substanță și mediu. Interacția poate fi de tip: ion – dipol, dipol – dipol și formare de legături coordinative între ioni și moleculele de solvent.

a) Mecanismul ion – dipol.

Poate fi reprezentat ținând cont de faptul că, substanțele cristaline sunt formate din ioni care ocupă nodurile rețelei. La dizolvare sub

acțiunea moleculelor de apă (solvent) rețeaua se desface (disociere), ioni ajung în soluție asociați cu moleculele de apă. Ioni cu sarcină pozitivă se numesc cationi, iar cei cu sarcină negativă anioni.

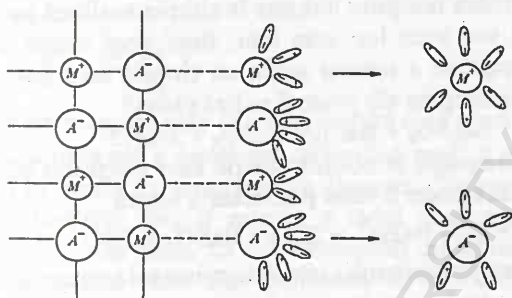


Fig. 16. Schema dizolvării unui electrolit în apă prin mecanismul ion-dipol

b) Mecanismul dipol – dipol:

Unele combinații covalente la dizolvare suferă tot sub acțiunea apei o descompunere în ioni (ionizare) în urmă căreia, aceste combinații apar în soluție (cel puțin parțial de asemenea sub formă de ioni). HCl în stare gazoasă, acidul acetic anhidru sunt substanțe care aparțin acestei categorii, ionizarea având loc în momentul dizolvării. (fig.17)

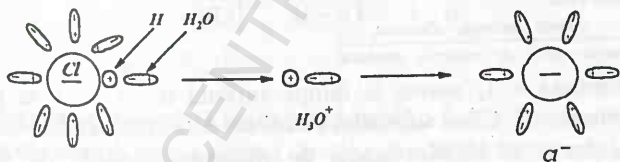


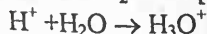
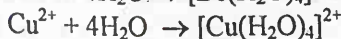
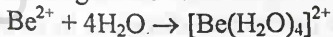
Fig. 17. Schema ionizării acidului clorhidric

Analog ionizează unele combinații cu azot combinându-se cu protonii apei :



Ca o consecință soluția devine bazică.

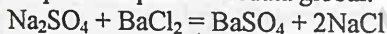
c) Formarea legăturilor coordinative între ion și solvent.



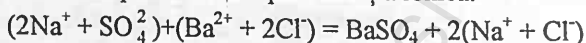
H_3O^+ este foarte stabil, ionul de hidrogen nu poate exista ca atare în soluție.

Numărul moleculelor de apă de hidratare variază de la un ion la altul depinzând de raza ionului. Cu cât raza ionului este mai mică cu atât numărul moleculelor de apă este mai mic și invers.

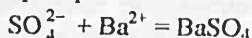
Majoritatea reacțiilor utilizate în chimia analitică sunt reacții între electroliți, ele vor avea loc între ioni, fiind deci reacții ionice. Astfel reacția de precipitare a ionului sulfat cu clorură de bariu, care duce la formarea unui precipitat alb poate fi redată global:



Deoarece participanții la această reacție sunt electroliți procesul este o reacție ionică care poate fi redat prin ecuația ionică:



De fapt formarea precipitatului este determinată de reacția dintre:



În concluzie reacțiile dintre electroliți sunt reacții ionice și se redau prin ecuații ionice.

4.4.3. ELECTROLIȚI SLABI ÎN SOLUȚIE

Pentru caracterizarea stării unui electrolit slab în soluție se folosesc noțiunile de grad de disociere și constantă de disociere.

4.4.3.1. Gradul de disociere – se notează cu α și se definește prin raportul dintre numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule dizolvate.

$$\alpha = \frac{\text{număr molecule disociate}}{\text{număr total de molecule dizolvate}}$$

α - este totdeauna < 1 , numai la diluție infinită $\alpha \rightarrow 1$. α se poate exprima și procentual. Când substanța dizolvată este complet disociată în ioni $\alpha = 1$ sau $\alpha = 100\%$. Gradul de disociere depinde de natura electrolitului, de concentrația lui în soluție.

În funcție de gradul de disociere la concentrații obișnuite electroliții se impart în: electroliți tari cu $\alpha > 30\%$, electroliți de tărie medie $5\% < \alpha < 30\%$ și electroliți slabi $\alpha < 5\%$. Acizii, bazele disociază în diferit, deosebindu-se acizi și baze tari, respectiv slabe. Sărurile cu foarte puține excepții (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$), sunt electroliți tari indiferent de tăria acidului sau a bazei, care intră în componența lor. Astfel deși acidul acetic și amoniacul sunt electroliți slabi acetatul de amoniu este un electrolit tare. Acizii poliprotici slabi și bazele polivalente disociază în trepte. De

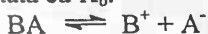
exemplu acidul fosforic 0,1N are $\alpha = 26\%$ pentru prima treaptă, $\alpha = 0,11\%$ pentru a doua treaptă, iar pentru treapta a treia $\alpha = 0,001\%$.

4.4.3.2. Constanta de disociere.

Se consideră un electrolit slab BA. Se aplică legea acțiunii maselor:

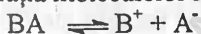
$$K_d = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \quad (64)$$

K_d – constantă de disociere, care la o temperatură dată are o valoare dată. În soluții apoase (apa are o constantă dielectrică mare $\epsilon = 81$) constanta de disociere este egală cu constanta de ionizare. Valoarea numerică a constantei de disociere este o măsură a tăriei unui electrolit: cu cât valoarea lui K_d este mai mare, cu atât electrolitul disociază mai puternic. Pentru disocierea unui acid slab constanta de disociere se numește constantă de aciditate și se notează cu K_a , iar pentru o bază slabă constantă de bazicitate notată cu K_b .



4.4.3.3. Legea diluției lui Ostwald.

Se ia în considerație electrolitul slab BA, cu gradul de disociere α , cu concentrația inițială C . La echilibru, concentrația fiecăruia ion este αC , iar concentrația moleculelor nedisociate $(1 - \alpha)C$.



$$K_d = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (65)$$

Acastă relație reprezintă legea lui Ostwald.

Pentru electrolii foarte slabi $1 - \alpha \rightarrow 1$, așa încât termenul de la numitor se poate neglija

$$K_d = \alpha^2 C$$

De aici se poate scoate valoarea lui α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} \quad (66) \quad C = \frac{K_d}{\alpha^2} \quad (67)$$

Gradul de disociere α este proporțional cu volumul soluției (pentru o soluție molară) $V = \frac{1}{C}$; $K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}$ (68)

$$\text{Când } 1 - \alpha \rightarrow 1 \quad K_d = \frac{\alpha^2}{V} \quad (69)$$

Astfel $\alpha = \sqrt{K_d \cdot V}$. În consecință gradul de disociere este cu atât mai mare, cu cât diluția va fi mai mare. De aici rezultă că constanta de disociere nu depinde de concentrație. În tabelul 14 se exemplifică pentru concentrație valorile constantelor caracteristice funcție de concentrație.

Tabelul 14. Gradul și constanta de disociere a acidului acetic, funcție de concentrație.

C mol/L	α	$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$
0,2	0,00954	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,1	0,0134	$1,87 \cdot 10^{-5}$
0,01	0,0419	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,001	0,1270	$1,84 \cdot 10^{-5}$

Deși gradul de disociere crește cu diluția, totuși constanta de disociere K_d rămâne practic aceeași.

4.4.4. ELECTROLIȚI TARI ÎN SOLUȚII

4.4.4.1. Activitate și factorul de activitate

Electroliti tari disociază total în ioni în soluție. Teoria disociației totale, enunțată la început calitativ, a putut fi confirmată prin studii cantitative. În 1923 Debye și Hückel enunțau teoria electroliților tari. Această teorie presupune existența interacțiunilor electrostatice între ioni. Ea ține seama de totalitatea interacțiunilor fiecărui ion dat cu toți ceilalți ioni, care-l înconjoară (de semn contrar și de același semn). Fiecare ion în soluție atrage și se înconjoară cu ioni de semn contrar situați mai aproape de el, iar ionii de același semn sunt respinși formându-se așa numita "atmosferă ionică" sau "nor ionic" care frânează mișcarea ionilor în soluție. Cu cât electrolitul este mai tare și soluția este mai concentrată cu atât aceste forțe interioare acționează mai puternic. Dimpotrivă, pe măsură ce soluția unui electrolit este mai diluată distanțele dintre ioni se măresc și drept urmare atmosfera lor ionică se destramă. În soluții foarte diluate, ionii pierd practic total atmosfera lor ionică și se deplasează liber. Datorită acestor fenomene, proprietățile soluțiilor concentrate diferă de proprietățile soluțiilor diluate.

Din același motiv soluțiile de electroliți tari diferă de cele ale electroliților slabi, în acestea din urmă găsindu-se un număr mai mic de ioni. Astfel, o serie de proprietăți coligative (care depind de numărul de particule din soluție) cum ar fi temperatura de fierbere, de congelare, tensiunea de vapori, presiunea osmotică au astfel de valori încât se trage concluzia că soluția este mai diluată, decât în realitate. Deci interacțiunea

ionică conduce la scăderea concentrației ionilor liberi din soluție și va trebui să se ia în considerație o concentrație efectivă a ionilor liberi.

Activitatea.

Atât pentru electroliții tari în soluții diluate sau concentrate, cât și pentru electroliții slabi în soluții concentrate legile soluțiilor ideale nu se aplică decât dacă se înlocuiește concentrația reală (C) cu activitatea (a) sau concentrația activă. $a < c$;

$$a = f \cdot C \quad (70)$$

unde f este coeficient de activitate sau factor de activitate.

Factorul de activitate (f).

Frecvent factorul de activitate f are o valoare subunitară și tinde către 1 odată cu micșorarea concentrației. Valoarea lui depinde de concentrația (prezența) tuturor ionilor existenți în soluție (interacțiunea ionică).

Există trei cazuri diferite în ceea ce privește raportul dintre activitate și concentrația corespunzătoare.

a) Activitatea substanței este egală cu concentrația $a = C$, deci $f = 1$. În acest caz se consideră că substanța are o comportare ideală. La concentrații foarte mici interacțiunile fizice și chimice pentru o specie aflată în soluție devin neglijabile $f \rightarrow 1$ și anume pentru concentrații ale electroliților tari pentru care $C \rightarrow 0$, adică $v \rightarrow \infty$ ($V > 10000$ mL).

b) Cazul când $a < C$, adică $f < 1$, se consideră că soluția prezintă o abatere negativă de la comportarea ideală.

c) $a > C$ deci $f > 1$; soluția prezintă o abatere pozitivă de la comportarea ideală.

Factorul de activitate mediu $f_{\pm}$ al unui electrolit.

Factorul de activitate al unui singur ion (de exemplu al unui cation (f_+) sau al unui anion (f_-)) nu poate fi determinat experimental, deoarece nu se poate prepara o soluție care să conțină o singură specie ionică (conform principiului electroneutralității). De aceea s-a definit factorul de activitate mediu ($f_{\pm}$) al electrolitului, care este o mărime accesibilă experimental.

Pentru un electrolit de tip BA ($z_A = z_B = 1$), factorul de activitate mediu este dat de relația:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_B \cdot f_A} \quad (71)$$

respectiv: $f_{\pm}^2 = f_B \cdot f_A$, sau logaritmat:

$$2 \log f_{\pm} = \log f_B + \log f_A \quad (72)$$

În general pentru un electrolit $B_n A_m$ ($z_B = m$ și $z_A = n$)

$$f_{\pm}^{(z_A+z_B)} = (f_B)^{z_A} \cdot (f_A)^{z_B} \quad (73)$$

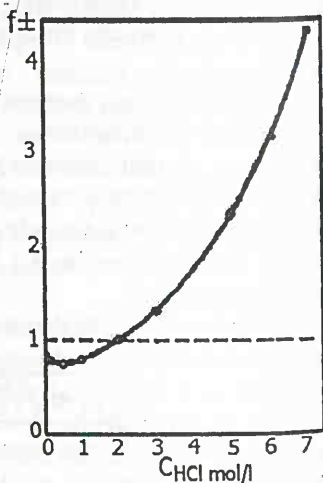
sau în formă logaritmată:

$$(z_B + z_A) \log f_{\pm} = z_A \cdot \log f_B + z_B \log f_A \quad (74)$$

Reprezentând grafic $f_{\pm}$ pentru o substanță funcție de C (determinat experimental) din graficul obținut se poate stabili ușor domeniul de concentrație în care substanța se comportă ideal, sau prezintă abateri pozitive sau negative de la comportarea ideală.

De exemplu în fig.18 se constată pentru HCl că $f_{\pm}$ tinde spre unitate, când concentrația sa tinde către zero. Cu creșterea concentrației $f_{\pm}$ mai întâi descrește atinge o valoare minimă de $f_{\pm} = 0,76$ la concentrație de 0,5 mol/l. La concentrații mai mari decât această valoare factorului de activitate mediu crește, devenind din nou egal cu unitatea la $C = 2$ mol/L. Peste această concentrație $f_{\pm}$ crește repede indicând că soluția va prezenta o abatere pozitivă față de comportarea ideală. Pentru $C = 0$ și $C = 2$ mol/L factorul de activitate mediu devine egal cu unitatea. Pentru a doua concentrație există două fenomene ce se compensează reciproc și anume interacțiunile ionice duc la descreșterea factorului de activitate mediu și pe de altă parte solvatarea ionilor de H^+ și Cl^- scade cantitatea apei libere nelegate de ioni, ceea ce determină ca activitatea electrolitului solvit să devină mai mare decât concentrația. Pentru soluția de HCl concentrat $C = 12$ mol/L, activitatea este de 207 mol/l., $f_{\pm} > 17$.

Fig. 18. Factorul de activitate mediu al acidului clorhidric în funcție de concentrația analitică.



Pentru HClO_4 12 M activitatea ionilor de hidrogen este 6000 mol/L, iar o soluție apoasă de $\text{LiBr} \approx 20$ mol/L reacționează ca și cum concentrația Li^+ sau Br^- ar fi 10.000 mol/L.

4.4.4.2. Tăria ionică (forța ionică)

În soluții de electroliți tari datorită ionizării complete se creează câmpuri electrice puternice. În cazul amestecurilor de electroliți din soluții aceste forțe vor fi create de totalitatea ionilor pozitivi și negativi. O mărime care reprezintă o măsură a intensității câmpului este tăria ionică introdusă de Lewis în 1922 și se notează cu μ sau j . Tăria ionică ține seama de toate câmpurile electrice dintr-o soluție, atât de cele create de ionii unei substanțe dizolvate, cât și ceilalți ioni prezenți. Prin acestea se leagă activitatea (coeficientul de activitate) de concentrația electroliților tari.

$$j = \mu = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2)$$

$$j = \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

(75)

C_i – concentrația ionului din soluție

z_i – sarcina ionului din soluție

Tăria ionică pentru diferiți electroliți se calculează astfel, dacă concentrația molară a electrolitului este C

$$\text{AB} \quad (\text{A}^+ + \text{B}^-) \quad \mu = \frac{1}{2} (C_A z_A^2 + C_B z_B^2) = \frac{1}{2} (C + C) = C$$

$$C_A = C_B = C$$

$$\text{De exemplu KCl} = 10^{-1} \text{ M} \quad \mu = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{AB}_2 \quad (\text{A}^{2+} + 2\text{B}^-) \quad \mu = \frac{1}{2} (C_A z_A^2 + C_B z_B^2) = \frac{1}{2} (4C + 2C) = 3C$$

$$C_A = C \quad C_B = 2C$$

$$\text{De exemplu BaCl}_2 \quad 10^{-1} \text{ M} \quad \mu = \frac{1}{2} (4 \cdot 10^{-1} + 2 \cdot 10^{-1}) = 3 \cdot 10^{-1} = 0,3 \text{ M}$$

iar pentru amestecul HCl 0,1 M + CaCl_2 0,2 M:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,1 + 6 \cdot 0,2) = 0,7 \text{ M}$$

Generalizând pentru electrolitul $\text{B}_n \text{A}_m$ cu concentrația analitică C mol/L $z_B = m$ și $z_A = n$; $C_B = nC = z_A C$, iar $C_A = mC = z_B C$ și deci:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_B z_B^2 + C_A z_A^2) = \frac{1}{2} (z_A C \cdot z_B^2 + z_B C \cdot z_A^2)$$

respectiv

$$\mu = \frac{1}{2} z_B \cdot z_A (z_B + z_A) \cdot C \quad (76)$$

Relația (76) se poate exprima și prin indicii stoechiometrici ai electrolitului.

$$\mu = \frac{1}{2} m \cdot n (m + n) \cdot C \quad (77)$$

4.4.4.3. Legătura între factorul de activitate și tăria ionică

Pentru soluții de electroliți foarte diluate $\mu < 0,01$ Debye și Huckel au calculat coeficientul de activitate:

$$-\log f_i = A z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (78)$$

A – constantă funcție de temperatură și constanta dielectrică a solventului (la 25°C , $A = 0,51$)

μ – tăria ionică

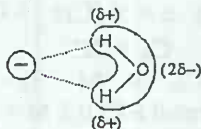
z_i – sarcina ionului

În soluții mai concentrate dar $\leq 0,1\text{M}$ se aplică relația:

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + (\alpha \sqrt{\mu} / 305)} \quad \text{la } 25^\circ\text{C} \quad (79)$$

α în acest caz se referă la mărimea ionului și anume raza ionului efectiv hidratat (exprimat în picometri $1\text{pm} = 10^{-12}\text{ m}$). Ionii mici leagă moleculele de solvent mult mai strâns și au razele ionice în stare hidratată mult mai mari decât cei mari.

Ca exemplu se ia F^- comparativ cu I^- (fig.19). Fiecare anion atrage molecule de solvent prin interacții electrostatice între ionul negativ și polul pozitiv al dipolului apei.



Pe măsură ce sarcina ionului crește are loc o depărtare a valorii coeficientului de activitate de unitate. Corecțiile pentru activitate sunt mai mari pentru un ion cu sarcina ± 3 decât pentru unul cu ± 1 și depind de mărimea sarcinii și nu de semn.

Pentru soluții mai concentrate relațiile se complică, fiind propuse mai multe expresii modificate ale ecuațiilor originale ale lui Debye și Huckel, în scopul de a obține valori ale coeficienților de activitate mai apropiate de valorile experimentale.

Rezultă din relații că factorul de activitate al unui ion este determinat de sarcina ionului respectiv și de tăria ionică a soluției. Cu

ajutorul acestor relații se calculează factorul de activitate al unui singur ion, dar nu poate fi verificat experimental, deoarece nu se poate prepara o soluție care să conțină un singur ion.

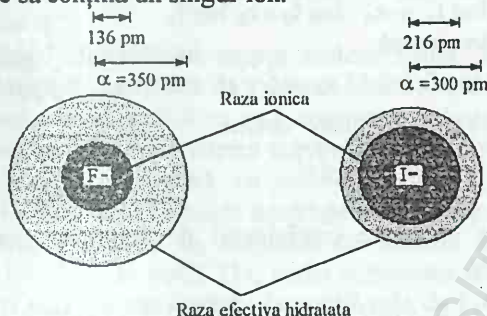


Fig. 19. Raza ionică și hidratată a fluorurii și iodurii

Tabelul 15. Coeficienții de activitate la diferite tări ionice la 25°C.

Ion	$a_x(\text{pm})$	Factorul de activitate la tări ionice corespunzătoare				
		0,001	0,005	0,010	0,050	0,10
H ⁺	900	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li ⁺	600	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na ⁺ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻	400-450	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH ⁻ , F ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , HS ⁻ , SCN ⁻ , MnO ₄ ⁻	350	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻	300	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	250	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	800	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	600	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Sr ²⁺ , S ²⁻	500	0,868	0,744	0,67	0,46	0,38
CO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , Pb ²⁺	450	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
CrO ₄ ²⁻ , Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	400	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺ , Fe ³⁺	900	0,738	0,54	0,44	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	400	0,725	0,50	0,40	0,16	0,09

* Obişnuit în literatură diametrul efectiv este exprimat în Ångströmi 1Å = 100pm
 a_x – diametrul efectiv al ionului

Experimental se poate determina factorul mediu de activitate al unui electrolit $f_{\pm}$, care pentru un electrolit $B_n A_m$ se poate calcula cu relația (74) cu semn schimbat.

$-(z_B + z_A) \log f_{\pm} = -z_A \cdot \log f_B - z_B \log f_A$
și ținând cont de tăria ionică

$$-(z_A + z_B) \log f_{\pm} = 0,51 z_A \cdot z_B^2 \sqrt{\mu} + 0,51 z_B \cdot z_A^2 \sqrt{\mu}$$

care după rearanjare și simplificare devine:

$$-\log f_{\pm} = 0,51 z_B \cdot z_A \cdot \sqrt{\mu} \quad (80)$$

Exemple de calcul

a) Să se calculeze coeficientul de activitate într-o soluție 0,033M $Hg_2(NO_3)_2$.

$$\mu = \frac{1}{2} ([Hg_2^{2+}] \cdot 2^2 + [NO_3^-] \cdot (-1)^2) = \frac{1}{2} ([0,033] \cdot 4 + [0,066] \cdot 1) = 0,1M$$

Din tabelul 15, Hg_2^{2+} care face parte din ionii din categoria cu sarcina ± 2 și are o dimensiune de 400 pm.

$$-\log f_{Hg_2^{2+}} = \frac{0,51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + (400 \cdot \sqrt{0,1} / 305)} = 0,4559$$

$$f_{Hg_2^{2+}} = 0,35$$

b) Calculați coeficientul de activitate a ionului OH^- într-o soluție 0,07 M NaOH. În acest caz $c = \mu = 0,07$. $\alpha_{OH} = 350$ pm.

$$-\log f_{OH^-} = \frac{0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07}}{1 + (350 \cdot \sqrt{0,07} / 305)} = 0,103$$

$$f_{OH^-} = 10^{-0,103} = 0,79$$

c) Calculați coeficientul mediu de activitate pentru $La(NO_3)_3$ din coeficienții de activitate individuali pentru La^{3+} și NO_3^- la $\mu = 0,1M$

$$f_{\pm} = [(0,18) \cdot (0,755)^3]^{1/4} = 0,53$$

4.4.4.4. Factorul de activitate al moleculelor neutre

Pe baza teoriei lui Debye și Hückel este de așteptat ca neelectrolitii, adică molecule neutre să aibă o comportare ideală (nu au sarcină) adică factorul lor de activitate să fie egal cu unitatea la orice valoare a forței ionice. Experimental se constată abateri de la comportarea ideală, în soluții cu tărie ionică ridicată, factorul de activitate al neelectrolitului variind cu forța ionică, după o lege ce se poate aproxima cu relația (Debye și Mc Aulay):

$$\log f_v = k \mu$$

(81)

f_o = factor de activitate al neelectrolitului

k = constantă de salifiere cu valori + sau - funcție de natura neelectrolitului.

Efectul electroliților asupra neelectroliților se numește efect de salifiere. Acest efect depinde de valoarea constantei k .

Pentru neelectroliții ce au o constantă dielectrică mai mică decât a apei k este pozitiv și activitatea acestor substanțe crește cu forța ionică (efect "salting -out", efect de salifiere pozitiv) depășind valoarea concentrației analitice. Totodată descrește solubilitatea lor în apă. Pentru molecule mici N_2 , O_2 , CO_2 constanta de salifiere are o valoare mică: pentru O_2 $k = 0,13$ în $NaCl$ 1M, astfel activitatea oxigenului în această soluție, este 1,1. Cu alte cuvinte oxigenul este de 1,4 ori mai solubil în apă decât în $NaCl$ 1M. Pentru molecule mai mari k are valori mari. Factorul de activitate al acetonei în soluție de $MgSO_4$ 1 M este în jur de 2,5.

Pentru neelectroliții cu ϵ mai mare ca cel al apei (HCN $\epsilon = 111$), k este negativ și în consecință activitatea acestor substanțe descrește cu forța ionică (efect "salting - in", efect de salifiere negativ). Factorul de activitate al acidului cianhidric nedisociat în $MgSO_4$ 1M este 0,8. Solubilitatea substanțelor din această categorie crește cu forța ionică. Practic factorul de activitate al neelectroliților este apropiat de 1 până la valori ale lui $\mu = 1$ încât efectul de salifiere se poate neglija în majoritatea cazurilor de interes analitic. Fenomenul are aplicații la precipitarea neelectroliților cu soluții de electroliți, respectiv la separarea prin extracție în prezența electroliților în concentrații mari.

4.4.4.5. Consecințele analitice ale teoriei electroliților tari. Efectul salin primar și secundar.

Tăria ionică a mediului influențează echilibrele chimice și viteza reacțiilor.

Efect salin primar

Considerând echilibrul de disociere pentru electrolitul BA



Constanta de echilibru termodinamică K_T (exprimată funcție de activități) este:

$$K_T = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}}$$

Exprimând activitățile funcție de concentrație și deoarece pentru molecule neutre. $f_{BA} = 1$

$$K_T = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \cdot \frac{f_{B^+} \cdot f_{A^-}}{f_{BA}}$$

iar $f_{\pm} = \sqrt{f_{B^+} \cdot f_{A^-}}$ este coeficientul de activitate mediu, valabil în absența ionilor străini

$$K_T = K \cdot f_{\pm}^2 \quad (82)$$

K – constanta condițională de echilibru exprimată prin concentrații. Termenul condițional relevă dependența lui K de tăria ionică a mediului.

$$K = \frac{K_T}{f_{\pm}^2} \quad (83)$$

Relația exprimă efectul ionilor străini asupra echilibrelor. K_T fiind constantă, variația tăriei ionice variază factorul de activitate mediu și ca urmare variază K (efect salin primar). Dacă $f_{\pm}$ descrește, K crește, deci echilibrul se deplasează spre dreapta. Creșterea tăriei ionice duce la creșterea tăriei acizilor slabi, crește solubilitatea precipitatelor etc.

Prin logaritmare se obține:

$$\log K = \log K_T - 2 \log f_{\pm}$$

Considerând ecuația (80) se ajunge la relația generală:

$$\log K = \log K_T + z_A \cdot z_B \sqrt{\mu} \quad (84)$$

Rezultă că logaritmul constantei de echilibru (condiționale) crește liniar cu $\sqrt{\mu}$. Practic se poate determina constanta de echilibru la diferite valori ale tăriei ionice. Se reprezintă grafic $\log K$ funcție de $\sqrt{\mu}$, apoi prin extrapolare se determină valoarea corespunzătoare pentru $\mu = 0$ (fig. 20)

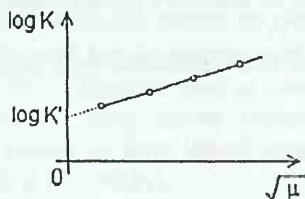


Fig.20. Extrapolarea valorii constantei de echilibru pentru $\mu = 0$

În practică pentru studiul unor echilibre se menține tăria ionică constantă $\mu = 0,1$ sau 1 adăugând un electrolit indiferent, de exemplu NaClO_4 . Astfel se poate considera că activitatea ionilor se menține constantă cu condiția ca aceștia să nu participe la reacții secundare de formare a unor complecși în trepte.

Efect salin secundar

Tăria ionică a mediului afectează concentrația ionilor catalitic activi și ca urmare viteza reacțiilor catalitice corespunzătoare. Acest efect se numește efect salin secundar.

Este valabilă ecuația:

$$\log k = \log k_0 + z_D \cdot z_A \sqrt{\mu} \quad (85)$$

unde: k – constanta de viteză a reacției la tăria ionică μ ;

k_0 – constanta de viteză la diluție infinită ($\mu=0$).

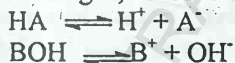
În concluzie viteza reacției catalizate variază cu tăria ionică a mediului.

5. ECHILIBRE ACID - BAZĂ.

5.1. TEORII CU PRIVIRE LA ACIZI ȘI BAZE

5.1.1. TEORIA IONICĂ.

În 1887 după ce S. Arrhenius a dat teoria disociației electrolitice s-a formulat teoria ionică a acizilor și bazelor Arrhenius – Ostwald. Conform acestei teorii acizii sunt substanțe care disociază în soluții apoase în ioni de hidrogen, iar bazele în ioni hidroxil.



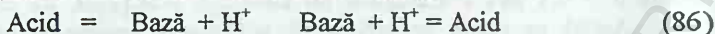
Se definește și procesul de neutralizare ca fiind reacția de combinare a ionilor de $[\text{H}^+]$ ai unui acid, cu ionii OH^- ai unei baze cu formare de molecule nedisociate de apă, în soluție existând ionii unei sări. Această teorie nu poate explica o serie de fenomene cum sunt: caracterul acido-bazic în medii neapoase și caracterul acido-bazic al substanțelor în stare nedisociată, caracterul acido-bazic al substanțelor care nu conțin H^+ și OH^- .

Apoi au fost elaborate diferite teorii pentru explicarea caracterului acido-bazic dintre care teoria protolitică explică complet proprietățile acido-bazice, iar teoria electronică a lui Lewis generalizează noțiunile de acid și bază.

5.1.2. TEORIA PROTOLITICĂ

În 1923 Brönsted și Lowry elaborează independent unul de altul teoria protolitică sau teoria transferului de protoni. Conform acestei teorii acizii sunt substanțe care pot juca rolul de donoare de protoni, iar

bazele substanțe care pot juca rolul de acceptoare de protoni, indiferent dacă molecula este neutră sau încărcată electric.



Dacă relațiile sunt reversibile se poate scrie:

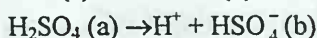
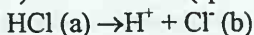
$$a \rightleftharpoons b + \text{H}^+ \quad K'_a = \frac{a_b \cdot a_{\text{H}^+}}{a_a} \quad (87)$$

$$b + \text{H}^+ \rightleftharpoons a \quad K'_b = \frac{a_a}{a_b \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (88)$$

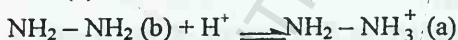
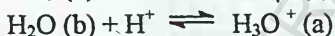
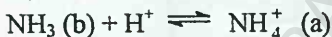
$$K'_a \cdot K'_b = 1 \quad (89)$$

Perechea acid și bază astfel cuplată formează un sistem acid – bază simplu, conjugat sau corespondent. Acidului îi corespunde baza conjugată b, iar acesteia acidul conjugat a. Esența funcției acido – bazice constă deci în cedarea respectiv acceptarea de protoni, din care motiv acizii și bazele se numesc protoliți care pot fi molecule neutre, cationi sau anioni.

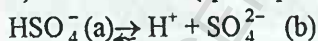
a) Acizi neutri (specia protonată neutră)



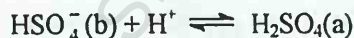
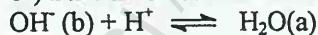
a') Baze neutre



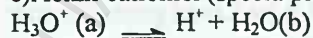
b) Acizi anionici (specia protonată- anion)



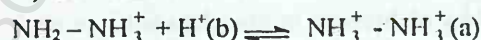
b') Baze anionice



c) Acizii cationici (specia protonată -cation)

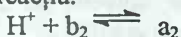


c') Baze cationice



Cu cât acidul este mai tare cu atât baza conjugată este mai slabă și viceversa. Ionii sau moleculele care în același timp pot pierde sau accepta protonii, manifestând atât proprietăți acide cât și bazice după împrejurări, se numesc amfoliți. Astfel : H_2O , HCO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- .

În realitate procesul $a_1 \rightleftharpoons b_1 + \text{H}^+$ nu poate avea loc decât dacă în sistem există o substanță care fixează acest proton, care prin definiție va fi o bază, transformându-se într-un acid a_2 . Deci procesul anterior trebuie cuplat cu reacția:



Iar procesul global :

$$\boxed{a_1 + b_2 = b_1 + a_2} \quad (90)$$

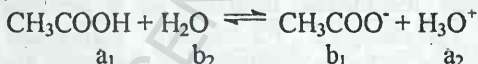
Aceasta este relația fundamentală a teoriei Brönsted – Lowry. Se numește echilibru protolitic, reacția protolitică sau reacția cu transfer de protoni. În acest sistem participă două perechi de acizi și baze conjugate constituind un sistem acido-bazic dublu.

Constanta de echilibru se numește constantă de protoliză.

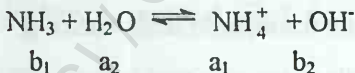
$$K'_p = \frac{a_{b_1} \cdot a_{a_2}}{a_{a_1} \cdot a_{b_2}} = \frac{K'_{a_1}}{K'_{a_2}} = \frac{K'_{b_2}}{K'_{b_1}} \quad (91)$$

Una din cele două perechi de acid – bază conjugată este însuși dizolvantul respectiv acidul lui conjugat (în mediu apos H_2O și H_3O^+).

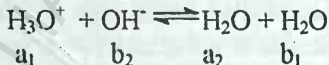
Un acid se va manifesta ca atare numai într-un solvent capabil să accepte protonul (fiind deci o bază) iar baza se va manifesta ca atare numai într-un solvent acid. Dizolvând acidul acetic în apă va avea loc reacția protolitică cunoscută sub denumirea de protoliză (disociere) a acidului.



Disocierea unei baze este tot o reacție protolitică.



Confruntând cele două reacții rezultă caracterul amfolit al apei, în primul caz bază în al doilea acid.



Deci reacția de neutralizare este reacția dintre acești doi ioni H_3O^+ și OH^- . Dacă reacția are loc între molecule identice se numește autoprotoliză.

În cazul apei reacția de autoprotoliză este:



În cazul amoniacului:



În cazul acidului acetic:



În cazul alcoolului etilic:



În general, dacă molecula de solvent se notează cu SH, autoprotoliza solventului se poate nota prin echilibrul:



ion lioniu ion liat

caracterizat prin constanta de autoprotoliză

$$K_{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2}$$

Apa, mediul de reacție cel mai frecvent utilizat, are un caracter bazic în cazul în care acizii tari se dizolvă în apă (ei cedează protonul moleculelor de apă). În apă dispare orice fel de diferență între tăria acizilor tari (HCl, HI, HNO₃, HClO₄). Apa este un solvent nivelator (de nivelare). Solvenții cu caracter mai acid vor scoate în evidență diferențele dintre tăria acizilor și în acest caz ei se numesc solvenți diferențiatori (sau de diferențiere).

În concluzie această teorie:

- recunoaște un număr mare de reacții ca fiind de natură acido-bazică
- ține cont în mod corespunzător de rolul solventului permițând interpretarea reacțiilor acido-bazice în medii neapoase.
- teoria nu cuprinde toate fenomenele limitându-se la acceptarea sau cedarea de protoni (prototropie). Ea ignoră numeroase fapte experimentale care dovedesc că multe substanțe pot manifesta proprietăți acide sau bazice fără a conține H⁺
- Lipsește stabilirea unei legături între fenomenele acido-bazice și cele redox.

5.1.3.TEORIA ELECTRONICĂ.

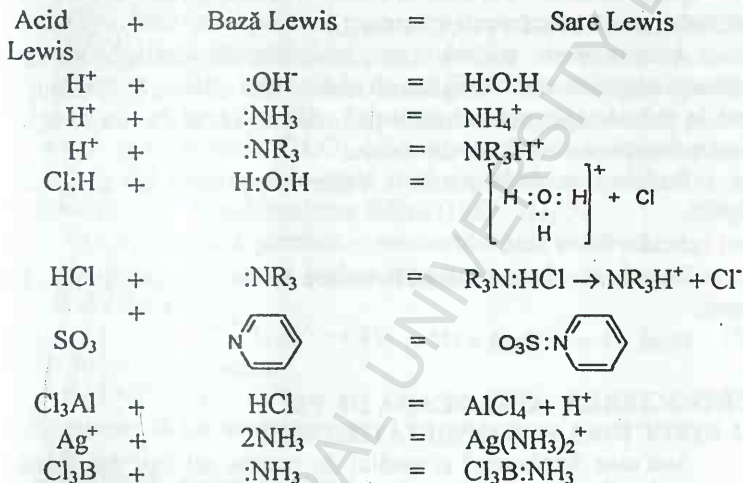
A fost elaborată de către Lewis și se bazează pe considerente structurale și funcționale. Conform acestei teorii acidul este o specie cu deficit de electroni fiind un acceptor de electroni (A), iar baza este o specie cu electroni disponibili (:B) fiind deci un donor de electroni. Acidul și baza reacționează formând o legătură covalentă coordinativă:



(92)

Reacția dintre A și B se bazează pe afinitatea reciprocă față de electroni, în cursul reacției formându-se configurația electronică cea mai stabilă. Acizii și bazele Lewis vor fi cu atât mai tari cu cât legătura ce se stabilește între ei va avea un caracter covalent mai pronunțat.

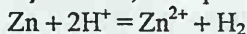
Astfel, rezultă că esența procesului de neutralizare este formarea legăturii coordinative, proces care în prezența unui solvent adecvat poate fi urmat de ionizare sau disociere. Câteva exemple vor fi date în continuare:



Este evident că un acid Lewis (acid L) conține cel puțin un atom cu un orbital liber care poate fi ocupat de perechea de electroni a unei baze. Baza Lewis (baza L) este o unitate care dispune de cel puțin o pereche de electroni neparticipanți. De aceea majoritatea cationilor sunt acizi Lewis, iar mulți anioni sunt baze. Definiția acizilor este atotcuprinzătoare, protonul fiind doar un caz particular al unui acid Lewis.

Prin această teorie se pot explica toate fenomenele acido-bazice, ca: neutralizarea; disocierea în solvent; reacțiile de deplasare, de hidroliză și solvoliză; caracterul amfoter. Teoria Lewis explică comportarea acizilor și bazelor independent de natura solventului și existența protonilor. Pe baza acestei teorii multe reacții au putut fi identificate ca procese acido-bazice, cum ar fi: interacțiunea oxizilor acizi cu cei bazici; numeroase reacții în chimia organică ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, catalizatori acizi) și numeroasele reacții la temperaturi înalte întrebuintate în chimia analitică pentru dezagregări.

Această teorie reușește să stabilească o legătură între fenomenele acido-bazice și cele redox. Astfel una și aceeași substanță, în anumite reacții, poate fi acid (bază) dar și oxidant (reducător). De exemplu reacția dintre Zn și un acid, când protonul are rol de oxidant oxidând Zn la Zn^{2+} .



Uneori teoria lui Lewis este în neconcordanță cu teoria lui Brönsted și astfel de contradicții au dus la elaborarea altor teorii cu caracter generalizator care însă nu vor fi tratate în materialul de față.

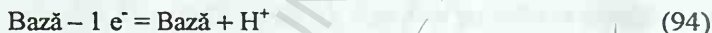
5.1.4. TEORIA ENERGOSTRUCTURALĂ

Această teorie include toate categoriile de substanțe simple sau compuse, organice sau anorganice, ionice sau covalente. Definiția se referă la proprietățile acido-bazice permanente cât și la cea temporară, indusă sub acțiunea mediului de reacție.

Proprietatea acidă constă în cedare de protoni sau acceptare de electroni:



Proprietatea bazică constă în cedare de electroni sau acceptare de protoni:



5.2. DISOCIEREA APEI. SCARA DE PH.

5.2.1. STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE APEI.

Apa este dizolvantul și mediul de reacție cel mai des folosit în chimia analitică. Proprietățile sale caracteristice sunt determinate de structura moleculei, respectiv de capacitatea sa de a se asocia. Molecula de apă are forma unui triunghi, distanța legăturilor O - H fiind de 0,957 angstromi, iar unghiul legăturii H - O - H, $104^\circ, 31'$. Perechile de electroni care formează legăturile între atomii de O și H nu sunt repartizate uniform în moleculă, fiind deplasate ușor spre atomul de oxigen. Apare astfel un exces de sarcini negative ($-\delta$) pe această parte a moleculei, respectiv un exces de sarcini pozitive ($+\delta$) pe partea opusă. Asemenea molecule se numesc polare, comportându-se ca dipolii electrici. Dipolul este caracterizat prin momentul dipolar (μ), fiind produsul dintre sarcină ($+\delta$ sau $-\delta$) și distanța între poli (d): $\mu = \delta \cdot d$

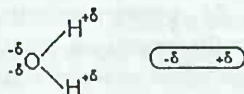


Fig. 21. Structura polară a apei

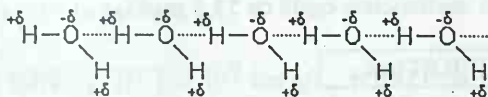


Fig.22. Formarea de agregate de molecule de apă

Momentul dipolar permanent al apei are valoarea de $\mu = 1,83$ unități Debye. Caracterul polar al moleculei de apă este cauza solubilității electroliților în apă. Moleculele dipolare similar unor magneți mici se asociază, legătura dintre moleculele de apă fiind întărită și prin apariția de legături de hidrogen (fig.22). Structura care apare astfel poate fi reprezentată prin formula $(H_2O)_n$. Se apreciază că valoarea maximă frecvent întâlnită pentru n este egală cu 6, existând un echilibru dinamic între forme cu grad de polimerizare diferit (H_2O) , $(H_2O)_2 \dots \dots (H_2O)_6$.

Apa chimic pură prezintă o conductibilitate electrică, deși foarte slabă, datorită prezenței unor ioni. Acești ioni provin din ionizarea apei, conform echilibrului:



sau după forma simplificată:



unde H^+ reprezintă protonul hidratat.

5.2.2. PRODUSUL IONIC AL APEI.

Constanta de echilibru a procesului de autoprotoliză este dată de expresia:

$$K_T = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{f_{H^+} \cdot f_{OH^-}}{f_{H_2O}} \cdot \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

În apă pură sau în soluții diluate activitățile se pot substitui prin concentrațiile molare obținându-se ecuația:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_d = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (97)$$

K_d -constantă de disociere a apei.

În condițiile amintite concentrația apei poate fi considerată practic constantă, căci cantitatea de apă care disociază este foarte mică. La 25°C numai 10^{-7} moli disociază, prin urmare concentrația apei nedisociată va fi:

$$\frac{1000 \cdot d}{18,01} \approx \frac{1000 \text{ g/l}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ mol/l}$$

Pentru că 10^{-7} este foarte mic în comparație cu 55,5 se poate considera concentrația apei nedisociate egală cu 55,5 mol/L.

Se notează:

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (98)$$

Constanta K_w (K_{H_2O}) se numește constanta produsului ionic al apei sau produsul ionic al apei. Valoarea produsului ionic la temperatura obișnuită 22°C este:

$$K_w = 55,5 \times 1,8 \times 10^{-16} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

Produsul ionic al apei este deci de 55,5 ori mai mare, decât constanta de disociere deosebindu-se de aceasta și în privința dimensiunii. Produsul ionic al apei variază cu temperatura (tab.16).

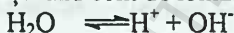
Tabelul 16. Valorile lui K_w funcție de temperatură

t°C	K_w	$\sqrt{K_w}$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	$0,36 \cdot 10^{-7}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$0,59 \cdot 10^{-7}$
15	$0,61 \cdot 10^{-14}$	$0,78 \cdot 10^{-7}$
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	$0,93 \cdot 10^{-7}$
22	$1,01 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-7}$
100	$74 \cdot 10^{-14}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$

Din datele tabelului se observă că la 100°C $[H^+] = 8,6 \cdot 10^{-7}$ deci de 8,6 ori mai mare decât la 22°C și de 23,9 ori mai mare decât la 0°C.

5.2.3 ECHILIBRUL H^+ ȘI OH^- ÎN SOLUȚII APOASE

Ținând cont de ionizarea apei (forma simplificată):



în apa pură, în conformitate cu principiul electroneutralității: $[H^+] = [OH^-]$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (99)$$

Deoarece produsul concentrației celor doi ioni este constant, soluțiile apoase vor conține întotdeauna ambii ioni în proporțiile corespunzătoare. Astfel soluțiile acide vor conține întotdeauna și ioni de OH^- , iar soluțiile bazice și ionii de H^+ , valorile corespunzătoare fiind date de ecuațiile:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

După mărimea $[H^+]$ sau $[OH^-]$ se poate aprecia aciditatea sau alcalinitatea unei soluții:

Soluții neutre

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ion g/L}$$

Soluții acide:

$$[H^+] > [OH^-] ; [H^+] > 10^{-7} \text{ ion g/L}; [OH^-] < 10^{-7} \text{ ion g/L}$$

Soluții alcaline

$$[H^+] < [OH^-] ; [H^+] < 10^{-7} \text{ ion g/L}; [OH^-] > 10^{-7} \text{ ion g/L}$$

5.2.4. pH, pOH. Scara de pH.

Exponentul de ioni de hidrogen. pH.

Exprimarea directă în ionig/L a concentrației ionilor de hidrogen și hidroxil prezintă unele neajunsuri, mai ales când se exprimă concentrații foarte mici. S.P.L. Sørensen (1909) care este logaritmul negativ al concentrație ionilor de hidrogen, introducând noțiunea de pH.

$$\boxed{pH = -\log [H^+]} \quad (100)$$

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \text{ respectiv } [H^+] = 10^{-pH}$$

În mod curent în calculele de pH, ținând cont de comportamentul H^+ în soluție apoase (cap. 4.4.2 c) se poate înlocui $[H^+]$ cu $[H_3O^+]$.

Dacă se ia în considerare activitatea ionilor de hidrogen, atunci exponentul de hidrogen astfel calculat se notează cu p_aH și deci:

$$p_aH = -\log a_{H^+} = -\log ([H^+] \cdot f_{H^+})$$

rezultă deci că:

$$p_aH = pH - \log f_{H^+} \quad (101)$$

Exponentul de ioni hidroxil pOH.

În mod analog pH-ului se definește:

$$\boxed{pOH = -\log [OH^-]} \quad (102)$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

În mod similar cu p_aH -ul:

$$p_aOH = -\log a_{OH^-} = -\log ([OH^-] \cdot f_{OH^-}) \quad p_aOH = pOH - \log f_{OH^-} \quad (103)$$

Pentru apa pură $[H^+] = [OH^-]$

$$pH = -\log 10^{-7} = 7 ; pOH = -\log 10^{-7} = 7$$

soluții neutre: $pH = pOH = 7$

soluții acide: $pH < pOH$; $pH < 7$

soluții alcaline: $pH > pOH$; $pH > 7$

Prin logaritmare $K_w = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

(104)

pK_w – exponentul produsului ionic al apei

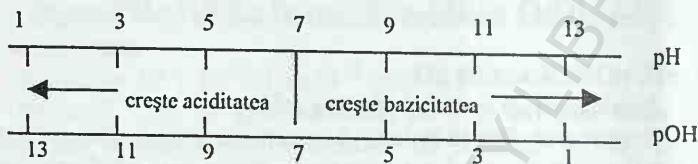


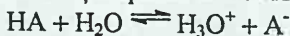
Fig. 23. Scara de pH și pOH la 22°C.

5.3.CONSTANTE DE DISOCIERE ALE ACIZILOR ȘI BAZELOR TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR

5.3.1.DISOCIEREA ACIZILOR SLABI

5.3.1.1. Acizi monoprotici

În soluție apoasă acidul HA disociază astfel:



Constanta termodinamică de echilibru este:

$$K_T = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}}$$

Când concentrația acidului este mică, activitatea apei poate fi considerată constantă și introdusă în valoarea constantei K_T se obține:

$$\bar{K}_T = K_T \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

$$\bar{K}_T = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_{\pm}^2}{f_{HA}}$$

Pentru o soluție ideală, la diluție infinită $f_{\pm} = 1$, $f_{HA} = 1$ se obține:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

(105)

K_a este constanta de disociere a acidului sau constanta de aciditate

În echilibrul inițial HA se comportă ca acid pentru că cedează protonul bazei care este H_2O , iar A^- este baza conjugată acidului HA care generează echilibrul:



Constanta de disociere a bazei conjugate K_A^- numită și constantă de hidroliză K_b are valoarea:

$$K_{A^-} = K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

iar în relația de mai sus s-a făcut abstracție de concentrația apei, considerându-se soluția foarte diluată, când activitățile pot fi înlocuite cu concentrațiile. Din cele două relații rezultă:

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w \quad (106)$$

La o anumită temperatură produsul dintre constantele de disociere ale unui sistem conjugat este egal cu produsul ionic al apei (în cazul general produsul ionic al apei se înlocuiește cu constanta de autoprotoliză a solventului). Logaritmând relația de mai sus:

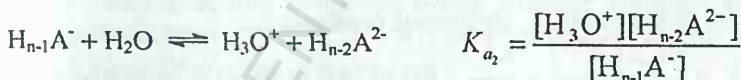
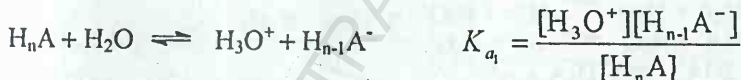
$$\log K_w = \log K_a + \log K_b$$

$$pK_w = pK_a + pK_b \quad (107)$$

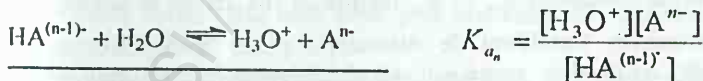
$$pK_w = -\log K_w; \quad pK_a = -\log K_a; \quad pK_b = -\log K_b$$

5.3.1.2. Acizi poliprotici

Acizii poliprotici disociază în trepte. Acidul poliprotic H_nA participă la reacțiile:



⋮

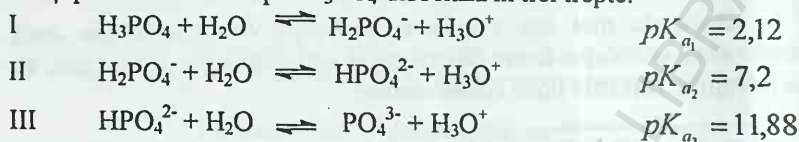


Fiecare treaptă a echilibrelor este caracterizată printr-o constantă de disociere caracteristică treptei corespunzătoare: $K_{a_1}, K_{a_2}, \dots, K_{a_n}$.

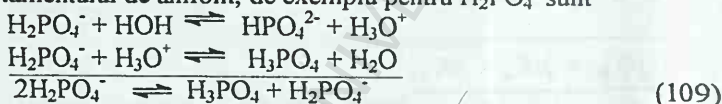
Produsul constantelor fiecărei trepte dă o constantă globală de disociere K_a , care corespunde echilibrului global.

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_{a_n} = \frac{[H_3O^+]^n [A^{n-}]}{[H_nA]} \quad (108)$$

După cum se observă, un acid poliprotic cedează succesiv mai mulți protoni. De exemplu H_3PO_4 disociază în trei trepte:

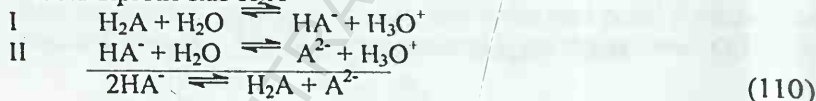


Tăria celor 3 acizi H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} scade în ordinea I - III. Această regulă este valabilă pentru toți poliacizii. Anionii rezultați din echilibrul I și II pot juca atât rol de acid cât și de bază. Astfel $H_2PO_4^-$ este bază în echilibrul I, dar este acid în echilibrul II. La fel și HPO_4^{2-} este bază în echilibrul II și acid în echilibrul III. Substanțele care joacă rolul de acid și bază se numesc amfoliți. Reacțiile care corespund comportamentului de amfolit, de exemplu pentru $H_2PO_4^-$ sunt



și conduc la echilibrul de dismutație al amfolitului $H_2PO_4^-$.

Toți poliacizii se comportă asemănător dând naștere în soluție apoasă la amfoliți care participă la echilibre de dismutație. De exemplu un acid diprotic slab H_2A



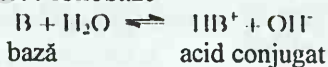
Echilibrului de dismutație îi corespunde constanta K.

$$K = \frac{[H_2A][A^{2-}]}{[HA^-]^2} = \frac{K_{a_2}}{K_{a_1}} \quad (111)$$

Deoarece totdeauna $K_{a_2} < K_{a_1}$ rezultă că HA^- există în soluție în cantități apreciabile. Echilibrul de dismutație poate fi deplasat spre dreapta dacă unul din compuşii rezultați părăsesc soluția prin transformarea într-un compus insolubil sau volatil.

5.3.2. DISOCIEREA BAZELOR SLABE

5.3.2.1. Monobaze



$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

(112)

Pentru acidul conjugat HB^+ se poate scrie echilibrul:



$$K_b = K_{\text{HB}^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{HB}^+]}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

5.3.2.2. Polibaze



$$K_{b_1} = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$



$$K_{b_2} = \frac{[\text{H}_2\text{B}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{HB}^+]}$$

⋮

⋮



$$K_{b_n} = \frac{[\text{H}_n\text{B}^{n+}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_{n-1}\text{B}^{(n-1)+}]}$$



$$K_b = K_{b_1} \cdot K_{b_2} \cdot \dots \cdot K_{b_n} = \frac{[\text{H}_n\text{B}^{n+}][\text{OH}^-]^n}{[\text{B}]}$$

(113)

Analog acizilor poliprotici pentru polibaze distingem constante de disociere în trepte $K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot \dots \cdot K_{a_n}$ și constanta globală de bazicitate K_b .

5.3.3. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR

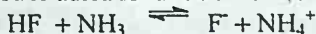
Din relațiile deduse desprindem următoarele:

- Se poate defini tăria unei baze prin constanta de aciditate a acidului conjugat și invers.
- Produsul ionic al solventului, fiind constant, la temperatură constantă, rezultă că și produsul $K_a \cdot K_b$ va fi constant, deci baza conjugată a unui acid tare va fi o bază slabă și invers, acidul conjugat unei baze tari va fi un acid slab.
- Cu cât acidul este mai tare, cu atât echilibrul protolitic este deplasat spre cedarea protonului și cu cât o bază este mai tare cu atât echilibrul protolitic va fi deplasat în sensul acceptării protonului.

Tabelul 17. Constanta de aciditate pentru câteva cupluri acid - bază la 25°C

Acidul	Baza conjugată	K_a	$pK_a = -\log K$
H ₂ O	OH ⁻	10 ⁻¹⁴	14
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	6,31·10 ⁻¹¹	10,2
NH ₄ ⁺	NH ₃	6,31·10 ⁻¹⁰	9,2
HCN	CN ⁻	7,95·10 ⁻¹⁰	9,1
H ₂ S	HS ⁻	7,95·10 ⁻⁸	7,1
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1,59·10 ⁻⁵	4,8
C ₆ H ₅ -COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	6,31·10 ⁻⁵	4,2
HCOOH	HCOO ⁻	2·10 ⁻⁴	3,7
HF	F ⁻	6,31·10 ⁻⁴	3,2
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,26·10 ⁻²	1,9
H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0

Un acid poate reacționa asupra tuturor bazelor care sunt situate în tabel deasupra sa formând acizii conjugăți acestor baze. De exemplu acidul fluorhidric reacționează cu amoniacul formând acidul conjugat acestei baze adică ionul de amoniu:

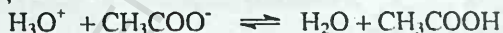


În mod analog o bază poate reacționa asupra tuturor acizilor care sunt situați dedesubtul acesteia.

Apa este un acid foarte slab iar baza sa conjugată este foarte tare. Baza OH⁻ reacționează cu toți acizii din tabel formând bazele conjugate ale acestora.



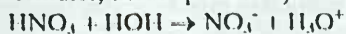
Apa poate juca rolul de bază. În calitate de bază, apa este o bază slabă și ca atare acidul său conjugat H₃O⁺ este un acid tare. El reacționează cu toate bazele din tabelul 17 punând în libertate acizii conjugăți ai acestora.



Există însă și acizi mai tari decât H₃O⁺; aceștia cedenză cantitativ moleculelor de apă protonii lor pentru a forma H₃O⁺. În soluții apoase apa este componentul predominant în mare exces. Acizii mai tari decât H₃O⁺ nu pot exista în soluții apoase, ei transformându-se cantitativ în baza lor conjugată. În acest caz echilibrul:



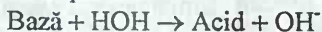
este complet disociat spre dreapta. Acizii mai tari ca H₃O⁺ care nu pot exista în soluții apoase se numesc acizi tari (de exemplu acidul azotic, acidul clorhidric, acidul percloric).



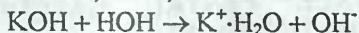
Bazele NO₃⁻, Cl⁻, ClO₄⁻ sunt atât de slabe încât sunt neutre din punct de vedere al bazicității. Aceste baze nu modifică pH-ul soluțiilor apoase. În

echilibrul de mai sus concentrația H_3O^+ este egală cu concentrația inițială a acidului tare dizolvat în apă.

Există de asemenea baze mai tari decât HO^- care reacționează cantitativ cu apa:



Acest echilibru este complet deplasat spre dreapta. Bazele mai tari decât OH^- , care nu pot exista în soluție apoasă se numesc baze tari, astfel ca: NaOH , KOH , LiOH .



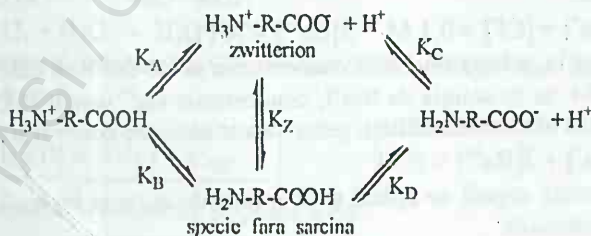
Ionii Na^+ , K^+ , Li^+ , Ti^+ hidratați, care corespund bazelor tari enumerate mai sus sunt neutri din punct de vedere al acidității. Concentrația ionilor OH^- care se formează prin dizolvarea în apă a unei baze tari este conform reacției egală cu concentrația inițială a bazelor dizolvate.

Apa prezintă deci un efect de nivelare asupra acizilor tari și bazelor tari. Acizii tari prezintă însă tării diferite în solvenți neapoși (de diferențiere).

5.3.4. AMFIONI (ZWITTERIONI).

Constituie un caz special fiind substanțe care au în structura lor două grupe, una acidă și una bazică, capabile să producă transferul de protoni în aceeași moleculă, ca de exemplu aminoacizii.

În asemenea cazuri, se definesc două tipuri de constante: cele determinate experimental denumite "constante macroscopice" care descriu global procesul (de exemplu K_1 și K_2 pentru cele două specii ale sistemului conjugat) și constantele microscopice (de exemplu K_A , K_B , K_C , K_D și K_Z) care caracterizează fiecare echilibru în parte. Echilibrele la care participă zwitterionul în apă sunt prezentate în diagrama următoare, considerând un aminoacid cu formula generală: $\text{H}_2\text{N} - \text{R} - \text{COOH}$.



Există următoarele relații între constantele macroscopice și microscopice:

$$K_I = K_A + K_B; \quad \frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D}; \quad K_Z = \frac{K_A}{K_B} = \frac{K_D}{K_C}$$

Acidul m – aminobenzoic, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, are comportament de zwitterion în soluție și s-au obținut următoarele valori pentru constante: $K_A = 6,08 \cdot 10^{-4}$; $K_B = 2,24 \cdot 10^{-4}$; $K_C = 2,17 \cdot 10^{-5}$; $K_D = 5,9 \cdot 10^{-5}$ și $K_Z = 2,72$.

5.4.RELAȚII FUNDAMENTALE PENTRU CALCULAREA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN

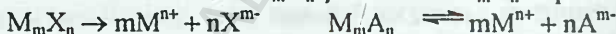
Pentru calcularea concentrației speciilor în soluții de electroliți, în general și pentru $[\text{H}_3\text{O}^+]$ din soluții de acizi și baze în particular se folosesc trei relații fundamentale:

- Bilanțul sarcinilor ionilor;
- Bilanțul concentrației protonului (sau a ionului hidroxil);
- Bilanțul concentrației substanței.

5.4.1. Bilanțul sarcinilor ionilor (regula electroneutralității)

Deoarece o soluție care conține un electrolit, prin compensarea sarcinilor este electric neutră, rezultă că într-o reacție dată activitatea totală a particulelor încărcate pozitiv trebuie să fie egală cu aceea a particulelor încărcate cu sarcini negative.

Considerând un electrolit tare M_mX_n și unul slab M_mA_n se poate scrie:



de unde la echilibru rezultă (exprimare prin activități sau prin molarități):

$$n a_M^{n+} = n a_X^{m-} \quad n [M^{n+}] = n [X^{m-}] \quad (114)$$

$$n a_M^{n+} = n a_A^{m-} \quad n [M^{n+}] = n [A^{m-}] \quad (115)$$

Regula electroneutralității nu ia în considerare speciile neutre.

Pentru exemplificare se ia un amestec format din NaCl 0,1M și BaCl_2 0,1M:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M} \quad 2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Cl}^-]$$

înseamnă că în soluția de NaCl concentrația celor doi ioni este egală și este de 0,1M iar în soluția de BaCl_2 concentrația Ba^{2+} este 0,1M, iar a Cl^- 0,2M. Regula electroneutralității pentru acest amestec poate fi scrisă:

$$[\text{Na}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Cl}^-]$$

Această regulă se aplică și la soluții de acizi și baze. Astfel, un acid H_nA disociază:



deci: $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = n a_{\text{A}^{n-}}$ sau $[\text{H}_3\text{O}^+] = n [\text{A}^{n-}]$

În soluțiile diluate de acizi nu poate fi neglijată concentrația ionilor care provin din disocierea apei, astfel că pentru bilanțul sarcinilor pentru o soluție de acid acetic diluat vom lua în considerare cele două echilibre:



rezultând:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Pentru o soluție apoasă diluată de acid carbonic se va scrie:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

iar bilanțul sarcinilor pentru o soluție diluată de acid fosforic:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

5.4.2. BILANȚUL CONCENTRAȚIEI PROTONULUI (CONDIȚIA PROTONULUI)

Această regulă se bazează pe teoria protolitică și anume că reacțiile acid-bază au loc prin transfer de protoni și este importantă în interpretarea cantitativă a echilibrelor acid-bază.

În apa pură reacția de autoprotoliză:



conduce la următorul bilanț al protonului:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

sau pentru un solvent capabil de autoprotoliză conform reacției:

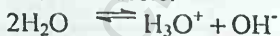


se poate scrie:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] = [\text{S}^-]$$

Rezultă că exprimarea concentrațiilor protonului la echilibru se face prin echivalentul speciei rezultate din reacție.

Într-o soluție diluată care conține un acid tare HX, care disociază total, au loc echilibrele:



și $[\text{X}^-]$ poate fi înlocuit cu C_{HX} , concentrația acidului tare. Deci bilanțul protonului va fi:

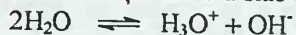
$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + C_{\text{HX}}} \quad (116)$$

Pentru o soluție concentrată se poate scrie:

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HX}}} \quad (117)$$

Această exprimare este acceptabilă numai când concentrația $[H_3O^+]$ provenită din disocierea apei nu depășește 5% din concentrația totală a acidului.

Într-o soluție de acid slab au loc echilibrele:



deci bilanțul protonului va fi:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-]$$

(118)

Dacă se amestecă un acid tare HX , cu concentrația C_{HX} , cu o bază tare MOH , cu concentrația C_{MOH} , trebuie să se țină cont de faptul că ionii de hidrogen rezultați din disocierea acidului reacționează cu ionii hidroxil din disocierea bazei, formând apă, încât activitatea, respectiv concentrația ionilor de hidrogen se micșorează corespunzător.

$$[H_3O^+] = [OH^-] + C_{HX} - C_{MOH}$$

(119)

și în acest caz $[OH^-]$ provenit din disocierea apei poate fi neglijat, dacă nu depășește 5% din diferența $C_{HX} - C_{MOH}$.

$$[H_3O^+] = C_{HX} - C_{MOH}$$

(120)

5.4.3. BILANȚUL CONCENTRAȚIEI SUBSTANȚEI

Deoarece electroliții slabi disociază parțial și concentrația fiecărei specii nu este cunoscută, se poate corela concentrația substanței dizolvate cu concentrația de echilibru a fiecărei specii, inclusiv specia nedisociată în care se găsește substanța.

Pentru un acid slab monoprotic, conform echilibrului:



$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

iar pentru unul diprotic:



$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

și în general:

$$C_{H_nA} = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + \dots [A^{n-}].$$

(121)

5.5.DIAGrame DE DISTRIBUȚIE ALE ACIZILOR SLABI ȘI BAZELOR SLABE ÎN SOLUȚIE

Funcție de pH-ul soluției un acid slab sau o bază slabă pot exista în diverse forme, nedisociate și disociate. Se poate calcula concentrația acestor specii la un pH dat.

5.5.1.ACIZI MONOPROTICI

Echilibrul de disociere a unui astfel de acid va fi influențat de $[H_3O^+]$, de aceea se poate calcula $[HA]$ și $[A^-]$ la un pH dat.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Concentrația analitică a acidului va fi:

$$C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Fracția molară a speciei HA care reprezintă raportul concentrației speciei date față de suma concentrațiilor tuturor speciilor va fi:

$$\alpha_1'' = \frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \quad (122)$$

Fracția molară a speciei neprotonate A^- va fi:

$$\alpha_0'' = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad (123)$$

Rezultă că:

$$\boxed{[HA] = \alpha_1'' \cdot C_{HA}} \quad (124)$$

$$\boxed{[A^-] = \alpha_0'' \cdot C_{HA}} \quad \text{și} \quad (125)$$

$$\boxed{\alpha_0'' + \alpha_1'' = 1} \quad (126)$$

Din constanta de aciditate se obține:

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a}$$

și în consecință:

$$\alpha_1'' = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$\alpha_1'' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (127)$$

și

$$\alpha_0'' = 1 - \alpha_1'' = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$\alpha_0'' = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (128)$$

Deoarece $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + K_a} \quad (129)$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{HA}} \frac{K_a}{10^{-\text{pH}} + K_a} \quad (130)$$

Variația lui α_1'' și α_0'' funcție de pH reprezintă curba de distribuție a acidului HA. Variația lui α_0'' funcție de pH reprezintă curba de disociere a acidului, iar α_1'' funcție de pH este curba de formare a acidului. În figura 24 se observă modul în care cele două specii se distribuie funcție de pH.

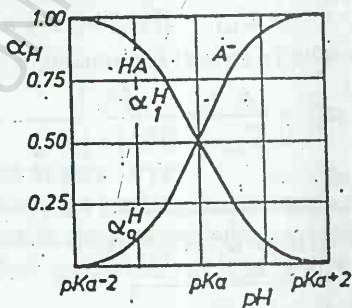


Fig. 24. Curba de distribuție a acidului HA.

Prin derivarea ecuației funcție de pH aceasta se anulează pentru $K_a - [\text{H}_3\text{O}^+] = 0$ rezultând $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ sau $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Introducând $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ în (128) se va obține $\alpha_0'' = \frac{1}{2}$.

Coordonatele punctului de inflexiune sunt pentru $\text{pH} = \text{p}K_a$ și $\alpha_0'' = \frac{1}{2}$ pentru ambele curbe. Disocierea este completă la $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$ și complet retrogradată la $\text{pH} = \text{p}K_a - 2$.

De exemplu să se calculeze concentrația speciilor $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ și $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ într-o soluție de CH_3COOH 10^{-1}M , la $\text{pH} = 2$ ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

$$[CH_3COOH] = 10^{-1} \cdot \frac{10^{-2}}{10^{-2} + 1,75 \cdot 10^{-5}} = 9,98 \cdot 10^{-2}$$

$$[CH_3COO^-] = 10^{-1} \cdot \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-2} + 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,74 \cdot 10^{-4}$$

Curba de distribuție a acidului acetic $pK_a = 4,75$ este redată în fig. 25, când pentru un anumit pH se poate stabili raportul celor două specii.

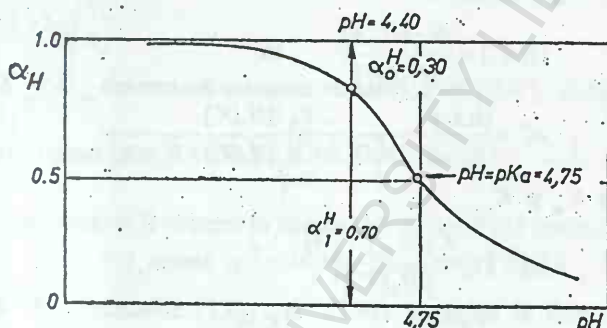


Fig.25. Curba de distribuție a acidului acetic (α^H funcție de pH).

5.5.2.ACIZI POLIPROTICI.

Să considerăm acidul H_2A , cu concentrația inițială C_{H_2A} și constantele de aciditate K_{a_1} și K_{a_2} . Calcularea concentrațiilor speciilor după disocierea unui acid diprotic implică stabilirea $[H_2A]$, $[HA^-]$ și $[A^{2-}]$ care se găsesc în soluție la echilibru. Frațiile molare corespunzătoare acestor specii sunt: α_2^H , α_1^H și α_0^H . Concentrația totală conform bilanșului de masă va fi:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (131)$$

$$\text{iar: } \alpha_2^H + \alpha_1^H + \alpha_0^H = 1 \quad (132)$$

Din constantele de disociere ale acidului în cele două trepte:

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{și} \quad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

se obține $[HA^-]$ respectiv $[A^{2-}]$ care se înlocuiesc în:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + \frac{K_{a_1}[H_2A]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2A]}{[H_3O^+]^2} =$$

$$= [H_2A] \cdot \frac{[H_3O^+]^2 + K_{a1} [H_3O^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2}$$

De aici:

$$\alpha_2^H = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1} [H_3O^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (133)$$

Din K_{a1} rezultă că:

$$[HA^-] = \frac{K_{a1} [H_2A]}{[H_3O^+]} \quad \text{iar}$$

$$\alpha_1^H = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}} = \frac{K_{a1} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1} [H_3O^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (134)$$

Din K_{a1} și K_{a2} :

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} [H_2A]}{[H_3O^+]^2} \quad \text{iar:}$$

$$\alpha_0^H = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1} [H_3O^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (135)$$

Concentrația celor trei specii prezente în soluție la un pH dat pe ntru acidul diprotic se calculează, ținând cont de valorile fracțiilor molare, astfel:

$$[H_2A] = C_{H_2A} \cdot \alpha_2^H; [HA^-] = C_{H_2A} \cdot \alpha_1^H; [A^{2-}] = C_{H_2A} \cdot \alpha_0^H \quad (136)$$

Pentru un acid H_2A reprezentarea grafică a fracțiilor molare ale diverselor specii funcție de pH este reprezentată în fig. 26.

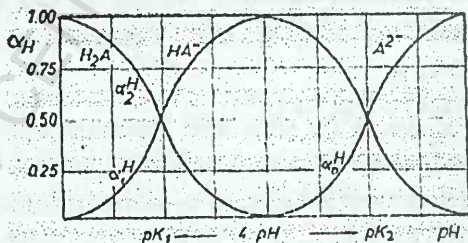


Fig.26. Curba de distribuție a unui acid diprotic ($K_{a1} = 10^4$, K_{a2})

Prin derivarea ecuației (134) corespunzătoare lui α_1^H în funcție de pH se obține valoarea pH-ului la care concentrația lui HA^- este maximă, obținând:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

respectiv:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

Se introduce această valoare în (134) când se obține:

$$\alpha_1''_{\max} = \frac{1}{1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}}} \quad (137)$$

Deci raportul K_{a_1} / K_{a_2} determină valoarea maximă a lui $[HA^-]$. Valoarea

minimă a acestui raport este 4, adică $\sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}} = \frac{1}{2}$, iar $\alpha_1''_{\max} = \frac{1}{2}$, deci

numai jumătate din acid va fi prezent în forma HA^- la acest pH optim.

Când $K_{a_1} / K_{a_2} = 1$, atunci $\alpha_1'' = 94,1\%$. Dacă $[H_3O^+]$ și K_{a_1} sunt mai mari decât K_{a_2} ecuațiile (133) și (134) se reduc la formulele corespunzătoare unui acid monoprotic cu constanta de aciditate K_{a_1} , iar când sunt mult mai mici se reduc la formulele corespunzătoare ale unui acid monoprotic cu constanta K_{a_2} .

Generalizând, pentru un acid poliprotic H_nA , concentrația diverselor specii se calculează astfel:

$$[H_nA] = C_{H_nA} \cdot \alpha_{II}^n = C_{H_nA} \cdot \frac{[H_3O^+]^n}{[H_3O^+]^n + K_{a_1}[H_3O^+]^{n-1} + \dots + K_{a_1}K_{a_2} \dots K_{a_n}} \quad (138)$$

$$[H_{n-1}A^-] = C_{H_nA} \cdot \alpha_{II}^{n-1} = C_{H_nA} \cdot \frac{K_{a_1} \cdot [H_3O^+]^{n-1}}{[H_3O^+]^n + K_{a_1}[H_3O^+]^{n-1} + \dots + K_{a_1}K_{a_2} \dots K_{a_n}} \quad (139)$$

$$[A^{n-}] = C_{H_nA} \cdot \alpha_{II}^0 = C_{H_nA} \cdot \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \dots K_{a_n}}{[H_3O^+]^n + K_{a_1}[H_3O^+]^{n-1} + \dots + K_{a_1}K_{a_2} \dots K_{a_n}} \quad (140)$$

De exemplu să se calculeze concentrația speciilor existente la echilibru într-o soluție 0,2 M de H_3PO_4 la $pH = 7$, constantele de disociere fiind: $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Calculăm numitorul comun tuturor speciilor:

$$(10^{-7})^3 + (7,5 \cdot 10^{-3})(10^{-7})^2 + (7,5 \cdot 10^{-3})(6,23 \cdot 10^{-8})(10^{-7}) + (7,5 \cdot 10^{-3})(6,23 \cdot 10^{-8})(1,3 \cdot 10^{-12}) = 12,17 \cdot 10^{-17}$$

$$[H_3PO_4] = 0,2 \frac{(10^{-7})^3}{12,17 \cdot 10^{-17}} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,2 \frac{7,5 \cdot 10^{-3}(10^{-7})^2}{12,17 \cdot 10^{-17}} = 1,23 \cdot 10^{-1}$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0,2 \frac{(7,5 \cdot 10^{-3})(6,23 \cdot 10^{-8})10^{-7}}{12,17 \cdot 10^{-17}} = 7,6 \cdot 10^{-2}$$

$$[HPO_4^{3-}] = 0,2 \frac{(7,5 \cdot 10^{-3})(6,23 \cdot 10^{-8})(1,3 \cdot 10^{-12})}{12,17 \cdot 10^{-17}} = 12,14 \cdot 10^{-5}$$

Curba de distribuție a acidului fosforic este prezentată în figura 27

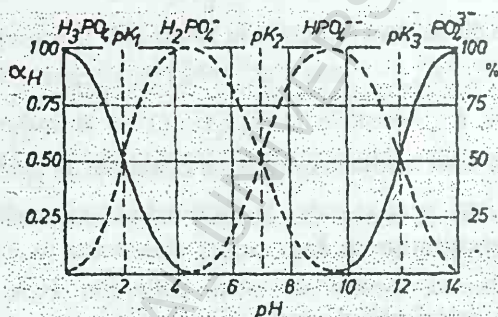
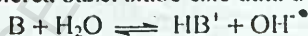


Fig. 27. Curba de distribuție a acidului fosforic.

5.5.3. MONOBAZE

Disocierea bazei slabe este dată de echilibrul:



$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

Relațiile de calcul sunt asemănătoare cu cele corespunzătoare acidului slab HA numai că se înlocuiește $[H_3O^+]$ cu $[OH^-]$ și ținând cont de $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ se obține:

$$\alpha_1^{OH} = \frac{[OH^-]}{[K_b] + [OH^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[OH^-]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_b}{[H_3O^+][K_w]}} \quad (141)$$

$$\alpha_0^{OH} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[OH^-]}{K_b}} = \frac{1}{1 + \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{1}{[H_3O^+]}} \quad (142)$$

iar concentrațiile speciilor vor fi:

$$[HB^+] = C_B \cdot \alpha_0^{OH} = C_B \frac{K_b \cdot 10^{-pH}}{K_w + K_b \cdot 10^{-pH}} \quad (143)$$

$$[B] = C_B \cdot \alpha_1^{OH} = C_B \frac{K_w}{K_w + K_b \cdot 10^{-pH}} \quad (144)$$

5.5.4. POLIBAZE

Relațiile de calcul pentru speciile existente în soluția unei polibaze B, la un anumit pH se deduc în mod asemănător cu cele de la poliacizi (ținând cont de fracțiile molare ale speciilor și de concentrația totală a polibazei), cu diferența că în loc de $[H_3O^+]$ figurează $[OH^-]$, iar în locul constantelor de aciditate cele de bazicitate. Relațiile de calcul generalizate vor fi:

$$[B] = C_B \cdot \alpha_2^{OH} = C_B \cdot \frac{[OH^-]^n}{[OH^-]^n + K_{b_1}[OH^-]^{(n-1)} + \dots + K_{b_1}K_{b_2} \dots K_{b_n}} \quad (145)$$

$$[B^+] = C_B \cdot \alpha_1^{OH} = C_B \cdot \frac{K_{b_1} \cdot [OH^-]^{(n-1)}}{[OH^-]^n + K_{b_1}[OH^-]^{n-1} + \dots + K_{b_1}K_{b_2} \dots K_{b_n}} \quad (146)$$

$$[H_n B^{n+}] = C_B \cdot \alpha_0^{OH} = C_B \cdot \frac{K_{b_1} \cdot K_{b_2} \dots K_{b_n}}{[OH^-]^n + K_{b_1}[OH^-]^{(n-1)} + \dots + K_{b_1}K_{b_2} \dots K_{b_n}} \quad (147)$$

5.6. CALCULAREA $[H_3O^+]$ ÎN SOLUȚII DE ACIZI ȘI BAZE

5.6.1. ACIZI ȘI BAZE TARI

În literatura de specialitate sunt descrise metode de calcul a concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile apoase ale acizilor și bazelor, tari sau slabi aplicându-se unele formule foarte complicate și greoaie care țin cont de autoprotoliza apei și care au o aplicabilitate limitată. În cele ce urmează vor fi date pentru anumite sisteme asemenea calcule, rar întrebuințate și se va sublinia modalitatea curentă de calcul, erorile care se produc fiind nesemnificative.

5.6.1.1. Acizi tari monoprotici:

a) Când concentrațiile acidului tare sunt cuprinse între $10^{-3} - 10^{-6}$ M în mod obișnuit se consideră $[H_3O^+]^+ = C_{HX}$, fiind cunoscut faptul că acidul tare disociază total în soluție apoasă:



Se neglijează $[H_3O^+]$ proveniți din disocierea apei și deoarece soluțiile, sunt diluate se poate considera $f_{H_3O^+} = 1$. În aceste condiții:

$$[H_3O^+] = C_{HX} \quad pH = -\log C_{HX} \quad (148)$$

De exemplu o soluție de HCl 10^{-4} M va avea $pH = 4$:

Se poate menționa că pentru ușurința calculelor și deoarece erorile nu sunt mai mari decât cele cerute într-o analiză, în calcule curente, în rezolvarea unor probleme se va folosi pH -ul și pentru concentrații mai mari $10^{-2} - 10^{-1}$ M.

b) Pentru concentrații mari sau medii ale unui acid tare nu se ia în considerare $[H_3O^+]$ provenit din disocierea apei, concentrația acestora fiind neglijabilă în raport cu cea a celor proveniți din disocierea totală a acidului. În schimb coeficientul de activitate este $f < 1$ și mai ales în soluții cu o tărie ionică ridicată este recomandat de a se calcula $a_{H_3O^+}$ respectiv p_aH -ul.

$$a_{H_3O^+} = a_{HX} = C_{HX} \cdot f_{\pm} \quad p_aH = -\log C_{HX} - \log f_{\pm} = pH - \log f_{\pm} \quad (149)$$

Aceasta este o modalitate de calcul, dar așa cum s-a arătat $[H_3O^+] = C_{HX}$ și de aceea se poate calcula

$$a_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot f_{H_3O^+} \quad (150)$$

$$p_aH = -\log [H_3O^+] - \log f_{H_3O^+} = pH - \log f_{H_3O^+}$$

De exemplu pentru soluția de HCl 0,1 M pentru care $f_{H_3O^+} = 0,83$ ($\mu = 0,1M$)

$$a_{H_3O^+} = 0,1 \cdot 0,83 = 0,083 \quad p_aH = 1,08.$$

Dacă calculul se efectuează direct $[H_3O^+] = C_{HCl} = 0,1$ M, $pH = 1$ $\Delta pH = 0,08$ unități de pH pentru cele două modalități de calcul.

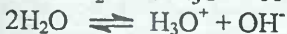
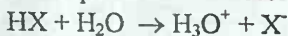
Pentru o soluție 10^{-3} M de HCl, $f_{H_3O^+} = 0,967$ ($\mu = 10^{-3}M$),

$a_{H_3O^+} = 10^{-3} \cdot 0,967 = 0,00967$, $p_aH = 3,01$, iar prin calcul direct se obține:

$$[H_3O^+] = C_{HCl} = 10^{-3} \text{ M}, pH = 3, \Delta pH = 0,01.$$

Se constată la soluția 10^{-3} M că practic $p_aH \approx pH$ diferența de 0,01 unități de pH fiind nesemnificativă.

c) Pentru soluții de acid tare diluate, cu concentrația cuprinsă între 10^{-6} - 10^{-8} M, (pH-ul este apropiat de 7) nu se mai poate neglija autoprotoliza apei încât echilibrele considerate sunt:



$$[X^-] = C_{HX}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Bilanțul protonului este:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + C_{HX}$$

dar $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ și înlocuind în relația de mai sus, prin regruparea termenilor se obține ecuația:

$$[H_3O^+]^2 - [H_3O^+] \cdot C_{HX} - K_w = 0$$

$$\text{iar: } [H_3O^+] = \frac{C_{HX}}{2} + \sqrt{\left(\frac{C_{HX}}{2}\right)^2 + K_w} \quad (151)$$

De exemplu să se calculeze $[H_3O^+]$ și pH-ul unei soluții de acid percloric cu $C_{HClO_4} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ ($K_w = 10^{-14}$)

$$[H_3O^+] = \frac{4,5 \cdot 10^{-8}}{2} + \sqrt{\left(\frac{4,5 \cdot 10^{-8}}{2}\right)^2 + 10^{-14}} = 1,25 \cdot 10^{-7} \quad pH = 6,9$$

Din acest calcul rezultă:

-În astfel de soluții trebuie ținut cont de $[H_3O^+]$ proveniți din disocierea apei, deoarece dacă se calculează direct $pH = -\log C_{HClO_4} = -\log 4,5 \cdot 10^{-8} = 7,35$, valoarea este greșită deoarece o soluție de acid nu poate avea pH mai mare de 7.

-În prezența unui exces de ioni de hidrogen proveniți din disocierea $HClO_4$, disocierea apei este retrogradată, încât în loc de valoarea normală a $[H_3O^+] = 10^{-7}$ contribuția ionilor de hidrogen din apă este mai mică.

Scăzând din $[H_3O^+]$ totală a soluției pe aceea provenită din C_{HClO_4} :

$$1,25 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-8} = 8,25 \cdot 10^{-8}$$

se obține $[H_3O^+]$ provenită din disocierea apei.

Funcția de aciditate Hammett (Ho).

Scara de pH este valabilă pentru acizi și baze diluate, în general $< 0,1$ M, când H_3O^+ variază de la 10^{-1} la 10^{-13} , iar pH-ul corespunzător de la 1 - 13. S-a precizat anterior că în soluții apoase acizii tari sunt total disociați, H_3O^+ este de fapt singurul acid prezent într-o astfel de soluție, acizii tari având aceeași tărie (apa fiind solvent nivelator). În soluții concentrate de acizi tari HNO_3 , H_2SO_4 , HCl etc. o parte din acid este conținut sub formă de molecule neionizate. Proporția moleculelor neionizate este cu atât mai mare cu cât soluția este mai concentrată.

Chiar dacă nu sunt ionizați acizii își păstrează proprietatea de a ceda direct protonul unei baze slabe B care va accepta protonul și va trece în acidul său conjugat BH^+ până la stabilirea echilibrului. Dacă B este în concentrație foarte mică, conform lui Hammett se definește k_0 care corespunde relației:

$$k_0 = K_{a(BH^+)} \cdot \frac{[BH^+]}{[B]} \quad (152)$$

unde K_a este constanta de aciditate pentru BH^+ . Capacitatea acidului tare concentrat de a protona baza slabă B a fost definită prin H_0 (mărime analoagă pH-ului în soluții apoase diluate de acizi) și se aseamănă cu relația lui Henderson.

$$H_0 = -\log K_0 = pK_{a(BH^+)} + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (153)$$

Pentru soluții apoase diluate de acizi H_0 aproximează pH-ul. Pentru soluții concentrate de acizi tari H_0 este considerată de a fi măsura tăriei acizilor și de aceea H_0 se numește funcție de aciditate Hammett. Fig. 28. reprezintă dependența lui H_0 funcție de concentrație pentru câteva acizi tari.

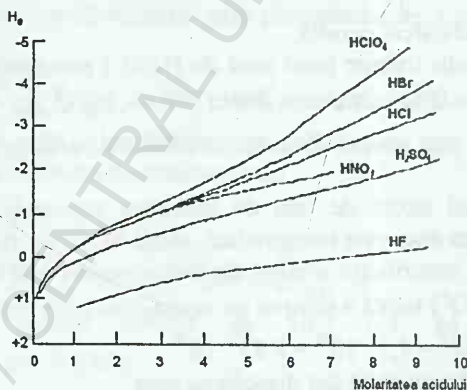


Fig. 28. H_0 funcție de molaritatea soluțiilor apoase concentrate ale câtorva acizi tari.

Când obținem valori negative de pH evident ne referim la valorile lui H_0 . De exemplu $HClO_4$ 8 M poate protona o bază foarte slabă la un "pH" apropiat de -4. Din fig. 28 reiese de ce $HClO_4$ este considerat un acid foarte tare în raport cu ceilalți acizi tari deși apa are efect de nivelare. Valorile lui H_0 pentru câteva acizi tari sunt date în tabelul 18.

efect de nivelare. Valorile lui H_0 pentru câteva acizi tari sunt date în tabelul 18.

Tabelul 18. Valorile lui H_0 pentru acizi tari

Acid	Denumire	H_0
H_2SO_4 (100%)	Acid sulfuric	-11,93
$H_2SO_4 \cdot SO_3$	Acid sulfuric fumans (oleum)	- 14,14
HSO_3F	Acid fluorosulfuric	-15,07
$HSO_3F + 10\% SbF_5$	"Super Acid"	-18,94
$HSO_3F + 7\% SbF_5 \cdot 3SO_3$	-	-19,35

În practică, apelând la metode instrumentale de analiză se poate determina tăria succesivă a unor baze foarte slabe, care nu ionizează în apă, dar ionizează în soluții concentrate de acizi tari.

5.6.1.2. Acizi tari poliprotici

Acești acizi disociază de asemenea complet, eliberând doi sau mai mulți ioni H_3O^+ în soluții apoase. De exemplu un acid diprotic:



Eliberându-se mai mulți ioni H_3O^+ concentrația se va exprima în normalități. Deoarece sarcina electrică a anionilor este mai mare, tăria ionică a soluției va fi mai mare, ceea ce face să se recomande folosirea p_aH (dacă concentrația acidului este exprimată în molarități, pH-ul pentru un acid dibazic se calculează cu formula:

$$pH = -\log 2 C_{H_2X}$$

De exemplu: ce pH și p_aH are o soluție de H_2SO_4 0,1N?

$$pH = 1; \quad p_aH = -\log a_{H_3O^+} = 1 - \log 3,3 \cdot 10^{-1} = 1,48$$

Rezultă o diferență de 0,48 unități între p_aH și pH, ceea ce nu poate fi neglijată.

5.6.1.3. Baze tari monovalente

a) Pentru concentrații ale soluțiilor bazelor tari cuprinse între $10^{-3} - 10^{-6}$ mol/L, analog acizilor tari, se admite aproximarea:

$$[OH] = C_{MOH} \quad pOH = -\log C_{MOH} \quad pH = pK_w - \log C_{MOH} \quad (154)$$

De exemplu într-o soluție de NaOH 10^{-1} M ($K_w = 10^{-14}$).

$$pOH = -\log 10^{-1} = 1 \quad pH = 14 - 1 = 13$$

Sunt valabile pentru bazele tari aceleași considerente menționate la acizi tari, la punctele a - c.

b). Când concentrația bazei este $> 10^{-3}$ M și se găsește în prezența unor substanțe care creează o tărie ionică mare se recomandă de a utiliza activitățile în calcul, coeficienții de activitate fiind mai mici decât 1.

$$a_{OH^-} = C_{MOH} \cdot f_{\pm} \quad p_a OH = -\log C_{MOH} - \log f_{\pm} = pOH - \log f_{\pm} \quad (155)$$

Dar deoarece $[OH^-] = C_{MOH}$ se mai poate calcula:

$$p_a OH = [OH^-] \cdot f_{OH^-} \quad p_a OH = -\log[OH^-] - \log f_{OH^-} = pOH - \log f_{OH^-}, f_{OH^-}$$

se ia din tabele corespunzătoare tăriei ionice a soluțiilor sau se calculează.

$$p_a H = pK_w - p_a OH \quad (156)$$

Pentru o soluție în care $C_{NaOH} = 10^{-2} M$, $[OH^-] = 10^{-2}$ iar $f_{OH^-} = 0,9$.

$$a_{OH^-} = 0,9 \cdot 10^{-2} = 9 \cdot 10^{-3} \quad p_a OH = 2,05 \quad p_a H = 14 - 2,05 = 11,95$$

Dacă se calcula direct:

$$pOH = -\log 10^{-2} = 2 \quad pH = 14 - 2 = 12 \quad \Delta pH = 0,05 \text{ unități pH}$$

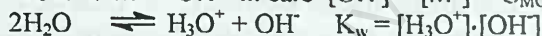
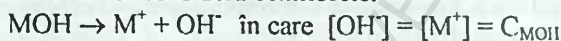
Pentru o soluție $10^{-3} M NaOH$, $[OH^-] = 10^{-3}$ iar $f_{OH^-} = 0,964$

$$a_{OH^-} = 0,964 \cdot 10^{-3} \quad p_a OH = 2,985 \quad p_a H = 14 - 2,985 = 11,015$$

iar direct: $pOH = -\log 10^{-3} = 3$; $pH = 11$

Se observă că la $C_{MOH} < 10^{-13}$ $pOH \approx p_a OH$, deoarece ΔpOH are o valoare nesemnificativă.

c) Dacă soluția de bază tare este foarte diluată având pH-ul apropiat de 7 se vor considera echilibrele:



Bilanțul ionului hidroxil va fi:

$$[OH^-] = [H_3O^+] + C_{MOH} \quad (157)$$

$$\text{și } [OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

iar prin înlocuirea în (157) și regrupare se obține o ecuația de gradul al doilea:

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot C_{MOH} - K_w = 0 \quad (158)$$

De exemplu pH-ul unei soluții de KOH având concentrația $5 \cdot 10^{-8} M$ se va calcula astfel:

$$[H_3O^+] = -\frac{5 \cdot 10^{-8}}{2} + \sqrt{\left(\frac{5 \cdot 10^{-8}}{2}\right)^2 + 10^{-14}} = 7,8 \cdot 10^{-8}; pH = 7,11$$

Dacă s-ar fi calculat direct: $pOH = -\log 5 \cdot 10^{-8} = 7,31$; $pH = 14 - 7,31 = 6,69$. Valoarea obținută este evident eronată, deoarece o soluție de bază nu poate avea un pH situat în domeniu acid. Deci în astfel de cazuri nu se poate neglija $[OH^-]$ provenit din disocierea apei. În fig. 29 se poate observa modul în care se modifică pH-ul unor soluții diluate de acizi tari cu specificația că se consideră acidul tare sau baza tare dizolvate în apă pură excluse orice fel de influențe străine (dioxidul de carbon din aer, alcalinitatea sticlei etc.)

Cu aparatura adecvată și anume cu pH-metre se poate măsura pH-ul cu o precizie de $\pm 0,01$ unități de pH. Deci în soluțiile acizilor se observă cu siguranță reacția acidă când $pH < 6,98 \pm 0,01$ și cea alcalină în soluțiile bazelor când $pH > 7,02 \pm 0,01$, adică pentru concentrații $> 10^{-8}$

mol/L. În cazul concentrațiilor mai mici, valorile pH-ului soluțiilor acizilor și bazelor nu se deosebesc practic de pH-ul apei pure, adică la diluare valoarea pH-ului soluțiilor apoase ale acizilor și bazelor (tari și slabe) tinde către 7.

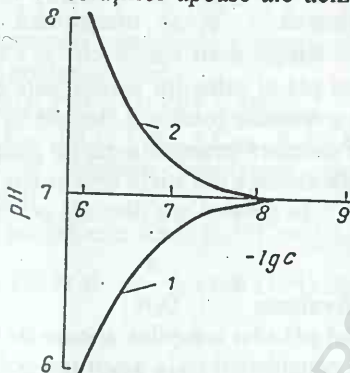
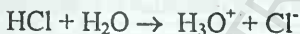


Fig. 29. Valorile pH-ului în soluțiile diluate ale unor acizi tari (1) și baze tari (2). Concentrația c – mol/L.

pH –ul apei distilate.

Apa distilată în contact cu aerul conține dizolvată o cantitate de dioxid de carbon în concentrație de $\sim 1,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L. La calculul concentrației ionilor de hidrogen, în soluțiile diluate ale acizilor se neglijează disocierea apei dar ar trebui să se țină seama de disocierea acidului carbonic. De exemplu într-o soluție diluată de acid tare (HCl) se poate scrie:



unde: C este concentrația a. HCl sau a H_3O^+ în ion g/L; x – concentrația ionilor de hidrogen sau HCO_3^- , care se formează la disocierea acidului carbonic în ion g/L. Considerând prima constantă de disociere a acidului carbonic:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x(C+x)}{1,3 \cdot 10^{-5} - x}$$

Se obține o ecuație de gradul al doilea, de unde se poate obține x , apoi concentrația totală a ionilor de hidroniu adică $C + x$ în soluțiile diluate de HCl preparate cu “apă de echilibru” (apă distilată obținută în laborator care conține și CO_2 dizolvat).

Astfel s-au obținut pentru:

C mol/L	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
$C+x$ ion g/L	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$
pH	5,67	5,68	5,68

Prin urmare la diluarea soluției de acid (sau de bază) cu “apă de echilibru” pH-ul tinde către 5,68 adică către pH-ul apei de echilibru. În practică pH-ul chiar al apei celei mai pure, care se află în contact cu aerul este departe de valoarea 7, și se micșorează în mod apreciabil. Deasemenea variațiile temperaturii numai cu $\pm 1^{\circ}\text{C}$ modifică pH-ul în mediu cu $\pm 0,02$. Deci pH-ul soluțiilor apoase este destul de instabil, iar pentru menținerea la o valoare constantă trebuie să se lucreze în soluții tampon și uneori este necesară termostatarea. La păstrarea apei distilate în vase de sticlă, metalele alcaline din sticlă trec în apă încât pH-ul acestora devine mai mare de 5,7. În general apa distilată poate avea valorile limită de pH între 5,4 – 6,6.

5.6.1.4. Baze tari polivalente

Pentru calculul pH-ului soluțiilor apoase de baze poliprotice tari sunt valabile aceleași considerații ca la acizii tari poliprotici, adică se vor folosi concentrațiile exprimate în normalități și de preferat exprimarea bazicității soluției prin $p_a\text{OH}$ sau $p_a\text{H}$, $p\text{OH} = -\log C_{M(\text{OH})n}$ (în cazul în care concentrația este exprimată prin molarități). Pentru o bază diprotică:

$$p\text{OH} = -\log 2C_{M(\text{OH})_2}$$

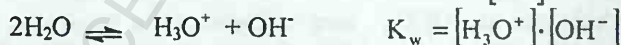
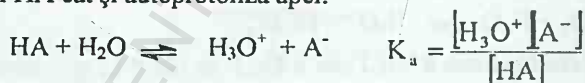
$$p_a\text{OH} = p\text{OH} - \log f_{\text{OH}^-} \text{ și } p_a\text{H} = pK_w - p_a\text{OH} = pK_w - p\text{OH} + \log f_{\text{OH}^-}$$

De exemplu: ce pH și $p_a\text{H}$ are o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10^{-3}N ?

$$\text{pH} = 11 \quad p_a\text{H} = 10,93 \text{ deoarece } f_{\text{OH}^-} = 0,86$$

5.6.2. ACIZI ȘI BAZE SLABE.

5.6.2.1. Acizi slabi monoprotici. Luând în considerare atât disocierea acidului HA cât și autoprotoliza apei:



$$\text{- Bilanțul protonului: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (159)$$

$$\text{- Bilanțul concentrație acidului: } C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (160)$$

Se fac următoarele substituții:

$$\text{- din (159) rezultă: } [\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \quad (161)$$

$$\text{- din (160) se obține: } [\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{A}^-] \quad (162)$$

- din (161) și (162) rezultă:

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \quad (163)$$

Înlocuind în constanta de aciditate K_a , $[\text{A}^-]$ și $[\text{HA}]$, $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ se obține:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \left([H_3O^+] - K_w/[H_3O^+] \right)}{C_{IIA} - \left([H_3O^+] - K_w/[H_3O^+] \right)} \quad (164)$$

care prin calcul și regrupări conduce la o ecuație de gradul III care oferă rezolvarea exactă a problemei când:

$$[OH] > 5\% [H_3O^+] \text{ și } [H_3O^+] > 5\% C_{IIA}.$$

$$[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2 \cdot K_a - [H_3O^+] (K_w + C_{IIA} \cdot K_a) - K_w \cdot K_a = 0 \quad (165)$$

Ecuația (165) permite rezolvarea problemei apelând la următoarele aproximări:

a) Deoarece soluția este acidă $[OH] \ll [H_3O^+]$ și se poate neglija al doilea termen din (159) și $\frac{K_w}{[H_3O^+]}$ din (164) obținând din aceasta din

urmă:

$$[H_3O^+]^2 = K_a \cdot (C_{IIA} - [H_3O^+])$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a (C_{IIA} - [H_3O^+])} \quad (166)$$

respectiv:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{IIA} - [H_3O^+]}{[H_3O^+]} = K_a \cdot \left(\frac{C_{IIA}}{[H_3O^+]} - 1 \right) \quad (167)$$

$$\text{sau: } [H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{IIA} = 0 \quad (168)$$

b) Dacă concentrația acidului nu este prea mică astfel încât $C_{IIA} \gg [H_3O^+]$ atunci din (166):

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{IIA}}} \quad (169)$$

În general $[H_3O^+]$ se calculează mai întâi cu relația (169) și dacă aproximarea b nu se poate aplica această valoare se înlocuiește în (166) și (167) urmând metoda aproximării succesive.

Când $[H_3O^+] > C_{IIA}$ ecuația (166) nu se poate utiliza și $[H_3O^+]$ se calculează cu ecuația (168) valoarea obținută se înlocuiește în (164) pentru a verifica aproximarea admisă în condițiile date.

De exemplu pentru a calcula $[H_3O^+]$ într-o soluție a unui acid slab cu $C_{IIA} = 10^{-3}$ mol/L și $K_a = 10^{-5}$ prima aproximare cu relația (169) duce la valoarea: $[H_3O^+]_1 = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-5}} = 10^{-4}$. Deoarece $[H_3O^+] < C_{IIA}$ se face a doua aproximare cu (166):

$$[H_3O^+]_2 = \sqrt{10^{-5} (10^{-3} - 10^{-4})} = 9,48 \cdot 10^{-5}. [H_3O^+]_3 = 9,51 \cdot 10^{-5}; [H_3O^+]_4 = 9,51 \cdot 10^{-5}.$$

Pentru acizii slabi monovalenți se pot face următoarele generalizări:

a) Dacă $C_{HA} < 10^{-7}$ pH-ul soluției este 7, independent de concentrație, deoarece ionii de hidroniu provin în cea mai mare parte din disocierea apei și nu din acid $[HA]$ și $[A^-]$ sunt neglijabile față de $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$.

b) Dacă $C_{HA} > 10^{-7}$ soluția este acidă și în general $[OH^-]$ se poate neglija față de $[H_3O^+]$. Pentru o anumită concentrație contribuția acidului la creșterea acidității crește cu tăria acidului.

c) Când $C_{HA} < K_a$ acidul se află în cea mai mare parte disociat în soluție și $[HA]$ se poate neglija în raport cu $[A^-]$.

d) Când $C_{HA} > K_a$ predomină forma nedisociată și se neglijează $[A^-]$ față de $[HA]$.

Comportamentul acizilor slabi funcție de C_{HA} și K_a este ilustrat în fig. 30.

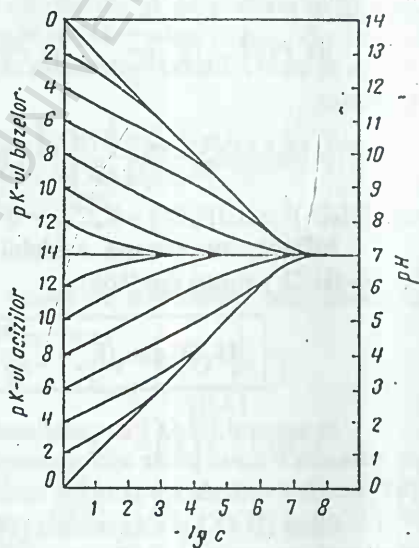


Fig. 30. Valorile pH-ului soluțiilor apoase ale unor acizi și baze în funcție de tăria lor și de concentrații. Concentrația C este exprimată în val/L.

5.6.2.2. Acizi slabi poliprotici

Acizii slabi poliprotici disociază în trepte, dar în condiții obișnuite de concentrație prima treaptă de disociere este mult mai mare față de celelalte. Pentru calculul $[H_3O^+]$, relațiile de calcul vor fi asemănătoare cu cel stabilite pentru acidul HA înlocuindu-se K_a cu K_{a1} .

$$[H_3O^+] = -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{a_1}}{2}\right)^2 + K_{a_1} \cdot C_{H_2A}} \quad (170)$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} C_{H_2A}}} \quad (171)$$

5.6.2.3. Baze slabe monovalente

Ținând cont de echilibrul de disociere al bazei slabe BOH și de autoprotoliza apei se ajunge pentru o bază slabă la relații similare acidului slab cu singura deosebire că în calcule intervine $[OH^-]$ în loc de $[H_3O^+]$. Există același mod de alegere a relațiilor adecvate de calcul din care am selectat:

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot C_{BOH}} \quad (172)$$

care corespunde la $[H_3O^+] < 5\%$ $[OH^-]$ și $[OH^-] < 5\%$ din C_{BOH} iar neglijând termenii $\frac{K_b^2}{4}$ și $\frac{K_b}{2}$ se obține:

$$\boxed{[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{BOH}}} \quad (173)$$

relația cea mai utilizată în calcule obișnuite.

Pentru o soluție apoasă de amoniac $10^{-1}M$ $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$
 $[OH^-] = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$; $pOH = 2,87$; $pH = 14 - 2,87 = 11,13$

Pentru $[OH^-] = 0,00134$, $[NH_4^+] = 0,00134$, $\mu = 0,00134$, $f_{OH^-} = 0,961$,
 $a_{OH^-} = 1,29 \cdot 10^{-3}$, $p_{aOH} = 2,89$, $p_aH = 14 - 2,89 = 11,11$. Rezultă că în soluțiile bazelor slabe p_{aOH} este practic egal cu pOH , sau $pH = p_aH$.

5.6.2.4. Baze slabe polivalente

Conform aceluiași raționament, pentru o bază slabă polivalentă $B(OH)_n$ se consideră prima treaptă de disociere încât:

$$[OH^-] = -\frac{K_{b_1}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{b_1}}{2}\right)^2 + K_{b_1} \cdot C_{B(OH)_n}} \quad \text{sau} \quad (174)$$

$$\boxed{[OH^-] = \sqrt{K_{b_1} C_{B(OH)_n}}} \quad (175)$$

5.6.3. AMESTECURI DE ACIZI SAU BAZE .

5.6.3.1. Amestecuri de acizi tari

Acizii tari fiind total disociați $[H_3O^+]$ va fi egală cu suma concentrațiilor ionilor de hidrogen proveniți din toți acizii care se găsesc în amestec. Corect este să se întrebuințeze activitatea în locul concentrației. Dacă amestecul conține acizii tari HX, HY și HZ cu activitățile corespunzătoare a_x , a_y și a_z :

$$a_{H_3O^+} = a_x + a_y + a_z$$

$$a_{H_3O^+} = C_{HX} \cdot f_x + C_{HY} \cdot f_y + C_{HZ} \cdot f_z \quad (176)$$

unde C și f reprezintă concentrația acidului, iar f coeficientul de activitate corespunzător și care ține cont de tăria ionică a mediului. Când coeficientul de activitate $f \rightarrow 1$, valabil pentru soluții diluate:

$$C_{H_3O^+} = C_{HX} + C_{HY} + C_{HZ} \quad (177)$$

Când se amestecă soluții diferite de acizi calculul pentru $[H_3O^+]$ se face luând în considerare diluția care intervine. De exemplu dacă volumul soluției inițiale al fiecărui acid este V_0 mL, iar cel reprezentat după diluare V_1 mL atunci:

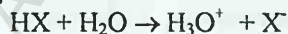
$$C_{H_3O^+} = \frac{V_{0(HX)} \cdot C_{HX}}{V_1} + \frac{V_{0(HY)} \cdot C_{HY}}{V_1} + \frac{V_{0(HZ)} \cdot C_{HZ}}{V_1} \quad (178)$$

De exemplu dacă se amestecă 100 mL HCl 0,1M cu 200 mL $HClO_4$ 1M și 150 mL HNO_3 3M iar soluția rezultată se diluează la 1000 mL.

$$C_{H_3O^+} = \frac{100 \cdot 0,1}{1000} + \frac{200 \cdot 1}{1000} + \frac{150 \cdot 3}{1000} = 0,66 \text{ mol/L}$$

Când în amestec se găsesc și acizi tari bi sau poliprotici concentrația acidului se exprimă prin normalitate, sau se înmulțește concentrația molară cu numărul de protoni care disociază.

5.6.3.2. Amestecuri de acizi tari și acizi slabi. Într-un astfel de amestec H_3O^+ proveniți din disocierea acidului tare retrogradează disocierea acidului slab, iar prezența ionilor de hidroniu, proveniți din acidul slab influențează activitatea acidului tare. Echilibrele care au loc sunt:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

iar concentrația, totală a H_3O^+ va fi:

$$[H_3O^+]_{\text{total}} = [H_3O^+]_{HX} + [H_3O^+]_{HA}$$

Acidul tare fiind total disociat $[H_3O^+]_{HX} = C_{HX}$ iar $[H_3O^+]_{HA}$ notat cu x încât:

$$[H_3O^+]_{tot} = C_{HX} + x$$

Pentru a calcula x se utilizează constanta K_a în care se înlocuiește:

- $[H_3O^+]$ cu $[H_3O^+]_{tot}$;
- $[A^-]$ provine numai din disocierea lui HA deci $[A^-] = x$;
- $[HA]$ este concentrația acidului rămas la echilibru nedisociat și va fi $C_{IIA} - x$. Prin înlocuire:

$$K_a = \frac{(C_{HX} + x)x}{C_{IIA} - x}$$

Se obține o ecuație de gradul al doilea:

$$x^2 + x(C_{IIX} + K_a) - K_a \cdot C_{IIA} = 0 \quad (179)$$

de unde se calculează x .

Menționăm că trebuie efectuate corecțiile concentrațiilor inițiale ale acizilor funcție de volumul final rezultat după amestecare, eventual diluare. Dacă $x < 5\%$ din concentrația acidului slab C_{IIA} se neglijează x din paranteze.

$$K_a = \frac{C_{IIX} \cdot x}{C_{HA}} \quad \text{de unde} \quad x = \frac{K_a \cdot C_{HA}}{C_{IIX}} \quad (180)$$

Pentru exemplificare să considerăm un amestec de HCl având $C_{HCl} = 10^{-1}$ și acid acetic $10^{-1}M$, cu $K_a \approx 10^{-5}$

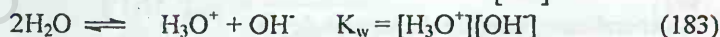
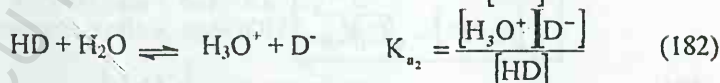
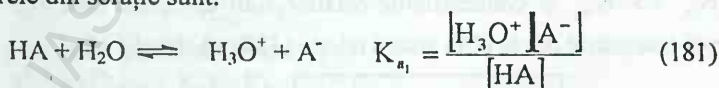
$$x = \frac{10^{-5} \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 10^{-5} \quad [H_3O^+]_{tot} = 10^{-1} + 10^{-5} \approx 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Se observă influența neglijabilă a acidului slab asupra $[H_3O^+]$ total atunci când K_a are o valoare mică, încât concentrația $[H_3O^+]$ va fi egală cu concentrația acidului tare.

5.6.3.3. Amestecuri de acizi slabi

Amestecul considerat este HA + HD, doi acizi monoproici slabi cu concentrațiile C_1 și C_2 și constantele K_{a_1} și K_{a_2} corespunzătoare.

Echilibrele din soluție sunt:



- bilanțul protonului provenit din acizi și din apă:

$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A^-] + [D^-] \quad (184)$$

- bilanțul masei acidului HA:

$$C_1 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (185)$$

- bilanțul masei acidului HD

$$C_2 = [\text{HD}] + [\text{D}^-] \quad (186)$$

Înlocuind în (181) valoarea lui HA din (185) și în (182) valoarea lui HD din (186) se obține:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{C_1 - [\text{A}^-]} \quad \text{și} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{D}^-]}{C_2 - [\text{D}^-]}$$

din care se obțin valorile:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_1 K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}} \quad \text{și} \quad [\text{D}^-] = \frac{C_2 K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}}$$

care sunt înlocuite împreună cu OH^- din (183) în (184) rezultând:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_1 K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_1}} + \frac{C_2 K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a_2}}$$

Deoarece $[\text{H}_3\text{O}^+]$ este frecvent mult mai mare decât K_{a_1} și K_{a_2} se poate face simplificarea:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_1 K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_2 K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

din care rezultă relația pentru calcularea $[\text{H}_3\text{O}^+]$ în soluțiile acizilor slabi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w + C_1 K_{a_1} + C_2 K_{a_2}} \quad (187)$$

Dacă acizii au constante cu valori până la 10^{-8} și a căror concentrație este mai mică de 10^{-2} M permit simplificarea termenilor K_w încât:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_1 K_{a_1} + C_2 K_{a_2}} \quad (188)$$

Dacă constanta unuia din cei doi acizi este mult mai mare de exemplu $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ și concentrațiile acizilor sunt apropiate (sau HD nu este mai concentrat decât HA) atunci relația (188) se simplifică:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_1 K_{a_1}} \quad (189)$$

Prin generalizare, relațiile de mai sus devin:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_w + C_1 K_{a_1} + C_2 K_{a_2} + \dots + C_n K_{a_n})^{1/2} \quad (190)$$

$$[H_3O^+] = (C_1 \cdot K_{a_1} + C_2 \cdot K_{a_2} + \dots + C_n \cdot K_{a_n})^{1/2} \quad (191)$$

5.6.3.4. Amestecuri de baze tari.

Pentru amestecuri de baze calculele se fac asemănător cu amestecurile de acizi, numai că se apelează ca relațiile de calcul pentru $[OH^-]$ deduse după același principii, iar $C_{H_3O^+}$ se înlocuiește cu C_{OH^-} .

În soluții de baze tari concentrate aflate în amestec se întrebuintează activitatea. În calculele uzuale se folosesc concentrațiile și dacă presupunem că amestecul conține bazele tari M, N, P din care pentru fiecare s-a luat volumul V_0 , iar volumul final al amestecului este V_1 , C_{OH^-} se calculează:

$$C_{OH^-} = \frac{V_{0M} \cdot C_M}{V_1} + \frac{V_{0N} \cdot C_N}{V_1} + \frac{V_{0P} \cdot C_P}{V_1} \quad (192)$$

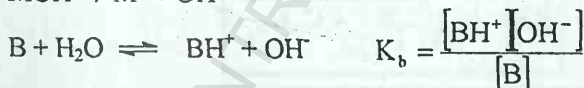
iar:

$$C_{H_3O^+} = \frac{V_1 K_w}{V_{0M} \cdot C_M + V_{0N} \cdot C_N + V_{0P} \cdot C_P} \quad (193)$$

Pentru amestecuri de polibaze tari se exprimă concentrația prin normalități.

5.6.3.5. Amestecuri de baze tari și baze slabe.

Echilibrele de disociere ale celor două baze sunt:



iar concentrația totală a ionilor de hidroxil va fi:

$$[OH^-]_{\text{tot}} = [OH^-]_{MOH} + [OH^-]_B$$

Dar $[OH^-]_{MOH} = C_{MOH}$ și $[OH^-]_B = x$

iar recurând la constanta de bazicitate.

$$K_b = \frac{x(C_{MOH} + x)}{C_B - x}$$

rezultă ecuația de gradul al doilea:

$$x^2 + x(C_{MOH} + K_b) - K_b \cdot C_B = 0$$

de unde se poate afla x, apoi $[OH^-]_{\text{total}}$ și

$$[H_3O^+]_{\text{total}} = \frac{K_w}{C_{MOH} + x} \quad (194)$$

Dacă C_{MOH} și $C_B \gg x$ se ajunge la relația simplificată pentru x:

$$x = \frac{K_b \cdot C_B}{C_{MOH}}$$

5.6.3.6. Amestecuri de baze slabe

Se consideră două monobaze B și G cu constantele de bazicitate K_{b_1} și K_{b_2} , echilibrele lor de disociere, autoprotoliza apei și apoi se face bilanțul ionilor de hidroxil și bilanțul maselor celor două baze după același mers ca la amestecul de acizi:

Se ajunge la relația:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + \frac{C_1 K_{b_1}}{[OH^-] + K_{b_1}} + \frac{C_2 K_{b_2}}{[OH^-] + K_{b_2}} \quad (195)$$

care poate fi generalizată și se poate rezolva prin metoda aproximărilor succesive. Dar în același timp această relație poate fi simplificată deoarece $[OH^-]$ este frecvent mai mare decât cele două constante de bazicitate:

$$[OH^-] + K_{b_1} \approx [OH^-] \text{ și } [OH^-] + K_{b_2} \approx [OH^-]$$

care înlocuite în (195) duc la:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + \frac{C_1 K_{b_1}}{[OH^-]} + \frac{C_2 K_{b_2}}{[OH^-]}$$

din care rezultă relația uzuală, când se neglijează $K_w / [OH^-]$.

$$[OH^-] = \sqrt{C_1 K_{b_1} + C_2 K_{b_2}} \quad (196)$$

iar:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C_1 K_{b_1} + C_2 K_{b_2}}} \quad (197)$$

Când $K_{b_1} \gg K_{b_2}$ și concentrațiile lor sunt apropiate sau C_2 să nu fie mai mare ca C_1 :

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C_1 K_{b_1}}} \quad (198)$$

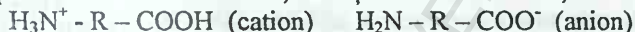
Formulele se pot generaliza pentru un amestec de n baze.

5.6.4. SOLUȚII CARE CONȚIN AMFIONI.

Amfionii sau zwiterionii sunt ioni bipolari rezultați prin ionizarea internă a unor substanțe, care conțin atât grupări acide cât și grupări bazice. De aceea într-o astfel de moleculă apar atât sarcini pozitive cât și sarcini negative. Din această categorie fac parte amino-acizii, care provin din proteine prin hidroliză, dar pot la rândul lor de a constitui materia primă pentru sinteza proteinelor. Să considerăm un amino-acid relativ simplu, care conține un rest organic R de care sunt legate numai o grupă carboxil și una aminică. Este dovedit prin metode fizice că între cele două grupe are loc un transfer de protoni, așa încât un astfel de amino-acid notat cu formula I are de fapt structura II de ion bipolar sau amfion.



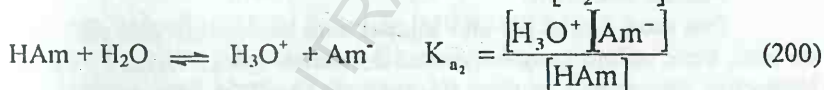
Din cauza acestei neutralizări intramoleculare aminoacizii în soluție ar trebui să fie neutri, dacă ar conține numai amfioni. Față de acizi se comportă ca baze dând cationi, iar față de baze ca acizi, dând anioni.



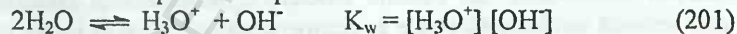
Cationul format poate fi considerat ca un acid diprotic (notat H_2Am^+), iar amino-acidul ca un acid monoprotic (notat HAM).

Punctul izoionic.

În soluție apoasă au loc echilibrele protolitice, cu constantele corespunzătoare:



și ținând cont de autoprotoliza apei:



din care rezultă următoarele relații:

- bilanțul concentrației substanței:



- bilanțul sarcinilor:



Din constante se obțin valorile lui $[\text{H}_2\text{Am}^+]$, $[\text{Am}^-]$ și $[\text{OH}^-]$, iar după înlocuire în (203) se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HAM}]}{K_{a_1}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + K_{a_2} \frac{[\text{HAM}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot [HAM]}{K_{a_1} + [HAM]}} \quad (204)$$

În condițiile în care $[HAM] \gg [H_2Am^+] + [Am^-]$ din relația (202). $[HAM] = C$, atunci (204) devine:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot C}{C + K_{a_1}}} \quad (205)$$

Aceasta este formula de calcul pentru $[H_3O^+]$ în soluția apoasă a unui aminoacid unde sunt prezente cele trei specii posibile la echilibru numit punct izoionic, iar pH-ul corespunzător este pH-ul izoionic. Se observă că $[H_3O^+]$ la punctul izoionic este dată de amino-acidul pur dizolvat în apă și este puțin dependentă de concentrația amino-acidului. În soluția apoasă predomină amfionii dar există în proporție redusă cationii și anionii, iar pentru amino acidul discutat (HAM) proporția cationilor este mai mare decât a anionilor și de aceste soluții sunt slab acide. Pentru cel mai simplu amino-acid, acidul amino-acetic sau glicocolul $H_2N - CH_2 - COOH$ cu $K_{a_1} = 4,46 \cdot 10^{-3}$ și $K_{a_2} = 1,65 \cdot 10^{-10}$, într-o soluție 1M:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4,46 \cdot 10^{-3} + 4,46 \cdot 10^{-3} \cdot 1,65 \cdot 10^{-10} \cdot 1}{1 + 4,46 \cdot 10^{-3}}} = 18,67 \cdot 10^{-8}$$

iar $pH = 6,73$.

Punctul izoelectric

Prin modificarea pH-ului soluției unui amino-acid prin adăugare de acizi, baze, soluții tampon raportul de cationi-anioni variază. Punctul izoelectric este pH-ul la care $[H_2Am^+] = [Am^-]$ și este caracteristic fiecărui amino-acid. La punctul izoelectric solubilitatea aminoacidului este minimă sarcinile electrice se compensează reciproc și nu va migra în câmp electric. Pentru a calcula pH-ul la acest punct se utilizează $[H_3O^+]$ din cele două constante, se înmulțesc și rezultă:

$$[H_3O^+]^2 = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \frac{[H_2Am^+]}{[Am^-]} \quad \text{dar } [H_2Am^+] = [Am^-]$$

și relația devine:

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}} \quad (206) \quad \text{sau} \quad \boxed{pH_i = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}} \quad (207)$$

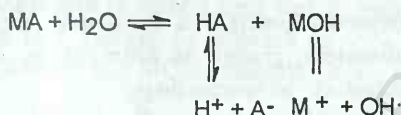
Se constată că $[H_3O^+]$ și pH-ul punctului izoelectric (pH_i) este independent de concentrația amino-acidului care se comportă ca un amfolit. Pentru glicocol ($pK_{a_1} = 2,35$, $pK_{a_2} = 9,78$) se obține $pH_i = 6,1$.

5.7. HIDROLIZA SĂRURILOR

Procesul de disociere a apei în prezența unor săruri este cunoscut sub denumirea de hidroliză. Sărurile cu hidroliză sunt acelea care rezultă din cel puțin un acid sau o bază parțial disociată (slab). Reacțiile de hidroliză au loc datorită transferului de protoni sau OH^- de la moleculele de apă la atomi, molecule sau ioni substanței care reacționează și care au tendința de a forma acidul slab sau baza slabă. Sărurile care provin de la acizi tari și baze tari nu hidrolizează.

5.7.1. SĂRURI ALE ACIZILOR SLABI MONOPROTICI CU BAZE TARI (MA)

Reacția de hidroliză a sărurilor de tip MA poate fi considerată ca reacția anionilor acizilor slabi:



De fapt: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

Anionul A^- aparținând acidului slab, în soluții apoase are tendința de a forma acidul HA soluția acumulează ioni de OH^- , deci capătă caracter alcalin $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$.

5.7.1.1. Constanta de hidroliză K_h .

Pentru reacția de hidroliză constanta de hidroliză este:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{MOH}]}{[\text{MA}]} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

- deoarece baza este total disociată $[\text{MOH}] = [\text{OH}^-]$,

- deoarece sarea MA este total disociată $[\text{MA}] = [\text{A}^-]$,

Considerând echilibrele de disociere ale acidului și ale apei:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{iar} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{K_a [\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a} \quad \boxed{K_h = \frac{K_w}{K_a}} \quad (208)$$

5.7.1.2. Calculul $[\text{H}_3\text{O}^+]$

- În urma hidrolizei, la echilibru $[\text{HA}] = [\text{MOH}] = [\text{OH}^-]$

- Considerând că $[\text{MA}]$ existentă la echilibru nu este sensibil deosebită de concentrația inițială a sării $[\text{MA}] = C$.

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{C}$$

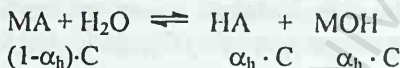
$$[OH^-] = \frac{K_w \cdot C}{K_a} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}} = \sqrt{K_h \cdot C} \quad (209)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \quad (210)$$

5.7.1.3. Gradul de hidroliză.

Întrebuintând expresia generală a constantei de echilibru în funcție de gradul de disociere, gradul de hidroliză α_h se obține din expresia constantei de hidroliză în funcție de α_h .

$$\alpha_h = \frac{\text{nr. moleculelor hidrolizate}}{\text{nr. total de molecule}}$$



$$K_h = \frac{\alpha_h^2 \cdot C}{1 - \alpha_h} = \frac{K_w}{K_a}$$

deoarece când $1 - \alpha_h \approx 1$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} \quad (211) \quad \text{sau} \quad \beta_h = 100 \cdot \alpha_h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} \quad (212)$$

De exemplu: CH_3COONa cu : $C = 10^{-1} M$, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$ ($22^\circ C$)

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \quad pH = 8,88$$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}}} = 7,55 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta_h = 7,55 \cdot 10^{-3} \% = 0,00755\%$$

5.7.1.4. Factorii care influențează hidroliza sării MA.

Influența temperaturii.

Dacă temperatura soluției crește la $100^\circ C$ $K_w = 7,4 \cdot 10^{-13}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-13} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}}} = 1,14 \cdot 10^{-8} \quad \text{pH} = 7,96$$

pH-ul soluției scade

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{7,14 \cdot 10^{-13} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}}} = 6,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{\beta_{100^\circ C}}{\beta_{22^\circ C}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-2}}{7,55 \cdot 10^{-3}} = 8,6$$

La creșterea temperaturii de la 22°C la 100°C hidroliza se intensifică de ~ 8,6 ori

Influența adăugării unei baze tari.

Adăugând o bază tare la soluția unei sări cu hidroliză alcalină, echilibrul se deplasează spre stânga. Se notează cu $y = [HA]$, care rezultă din reacție, cu b concentrația MOH adăugată, deci: $[OH^-] = b + y$

$$K_b = \frac{y(y+b)}{C} = \frac{K_w}{K_a} \quad y = -\frac{b}{a} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + C \frac{K_w}{K_a}}$$

$[OH^-] = b + y$ $pOH = -\log(b+y)$ și $pH = -\log K_w - pOH$

De exemplu: CH_3COONa 10^{-1} M se adaugă NaOH astfel încât $b = 10^{-4}$ M, $y = 5,5 \cdot 10^{-7}$, deci:

$$[OH^-] = 10^{-4} + 5,5 \cdot 10^{-7} = 1,0055 \cdot 10^{-4} \text{ și } pOH = 3,998 \text{ iar } pH = 10,002$$

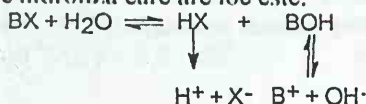
Rezultă că echilibrul de hidroliză este retrogradat în prezența bazei tari, chiar în concentrație scăzută (10^{-4} M), deoarece în absența NaOH, $y = 7,56 \cdot 10^{-6}$, iar în prezența NaOH, $C = 10^{-1}$ M, $y = 5,5 \cdot 10^{-7}$.

În concluzie:

- Creșterea temperaturii intensifică hidroliza deoarece K_w crește cu temperatura.
- Cu cât acidul este mai slab (K_a valoare mică), cu atât echilibrul de hidroliză este mai mult deplasat spre dreapta, în sensul formării produșilor de reacție.
- Scăderea concentrației sării duce la scăderea pH-ului și la creșterea gradului de hidroliză, deci diluția intensifică hidroliza.
- La adăugarea de bază tare chiar în cantități mici în soluția unei sări provenite dintr-un acid tare cu o bază tare are loc retrogradarea hidrolizei.

5.7.2. SĂRURI ALE ACIZILOR TARI CU BAZE SLABE (BX)

Reacția de hidroliză care are loc este:



și poate fi considerată ca reacția cationului bazei slabe:



Cationul B^+ aparținând unei baze slabe caută să refacă baza slabă BOH acumulând ioni de H_3O^+ , soluția având caracter acid deoarece $[H_3O^+] > [OH^-]$.

5.7.2.1. Constanta de hidroliză (K_h).

$$K_h = \frac{[HX][BOH]}{[BX]} = \frac{[BOH][H_3O^+]}{[B^+]}$$

- deoarece acidul HX este un acid tare total disociat $[HX] = [H_3O^+]$
- sarea BX este total disociată încât $[BX] = [B^+]$
- pentru baza slabă: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$K_h = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[B^+]} = \frac{K_w}{K_b} \quad \boxed{K_h = \frac{K_w}{K_b}} \quad (213)$$

5.7.2.2. Calculul $[H_3O^+]$.

Din reacția de hidroliză rezultă că:

- $[BOH] = [HX] = [H_3O^+]$
- $[BX]$ existentă la echilibru nu se deosebește semnificativ față de concentrația inițială a sării $[BX] = C$.

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_b} \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_w \cdot C}{K_b}$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}} = \sqrt{K_h \cdot C}} \quad (214)$$

5.7.2.3. Gradul de hidroliză α_h și procentul de hidroliză β_h .

Concentrația speciilor la echilibru va fi :

$$[BX] = (1 - \alpha_h) \cdot C \quad [HX] = \alpha_h \cdot C \quad [BOH] = \alpha_h \cdot C$$

iar constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 \cdot C}{1 - \alpha_h} = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{când} \quad 1 - \alpha_h \approx 1$$

$$\boxed{\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}}} \quad (215)$$

$$\beta_h = 100 \cdot \alpha_h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} \quad (216)$$

De exemplu pentru : NH_4Cl $C = 10^{-1} \text{ M}$, $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (22°C)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 7,47 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,13$$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 7,47 \cdot 10^{-5} \quad \beta_h = 7,43 \cdot 10^{-3}\%$$

5.7.2.4. Factori care influențează hidroliza.

Influența temperaturii.

La 100°C $K_w = 7,4 \cdot 10^{-13}$ și

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 6,43 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,19$$

Gradul de hidroliză:

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-13}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 6,43 \cdot 10^{-4} \quad \beta_h = 6,43 \cdot 10^{-2}\% = 0,0643\%$$

Hidroliza a crescut de la 22°C la 100°C aproape de nouă ori.

Prin ridicarea temperaturii soluțiilor sărurilor cu hidroliză acidă, pH-ul acestora scade odată cu creșterea concentrației $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Influența adăugării unui acid tare

Adăugând unei sări cu hidroliză acidă BX un acid tare, gradul de hidroliză scade. Se notează cu $y = [\text{BOH}]$ care rezultă din reacție, cu a concentrația acidului tare adăugat.

$$K_h = \frac{y(y+a)}{C} = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{de unde} \quad y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + C \frac{K_w}{K_b}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = y + a \quad \text{și} \quad \text{pH} = -\log(y + a)$$

Astfel dacă într-o soluție de clorură de amoniu 10^{-1} M , se adaugă HCl astfel ca $a = 10^{-1} \text{ M}$, $y = 5,5 \cdot 10^{-7}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} + 5,5 \cdot 10^{-7} = 1,0055 \cdot 10^{-1} \quad \text{pH} = 3,99$$

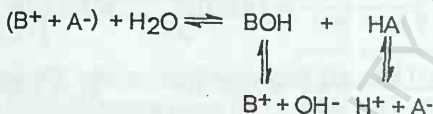
Se constată retrogradarea hidrolizei în prezența acidului tare chiar în concentrații mici (10^{-1} M) deoarece în absența HCl $y = 7,55 \cdot 10^{-6}$, în prezență de HCl (10^{-1} M), $y = 5,5 \cdot 10^{-7}$.

Hidroliza va fi cu atât mai avansată cu cât: temperatura este mai ridicată (K_w mare); baza este mai slabă (K_b mic); soluția este mai diluată, concentrația sării mai mică.

Dacă la soluția unei sări cu hidroliză acidă se adaugă un acid tare gradul de hidroliză scade; deci echilibrul de hidroliză este retrogradat de prezența acizilor tari chiar la concentrație scăzută.

5.7.3. SĂRURI ALE ACIZILOR SLABI CU BAZE SLABE (BA)

Hidroliza este considerată o reacție simultană a cationilor și anionilor:



5.7.3.1. Constanta de hidroliză (K_h).

$$K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} = \frac{[B^+][OH^-][H_3O^+][A^-]}{K_b \cdot K_a [B^+][A^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$

(217)

5.7.3.2. Calculul $[H_3O^+]$

Se ține cont de faptul că:

- $[HA] = [BOH]$
- sarea este total disociată $[A^-] = [B^+] = [BA] = C$

$$\frac{[HA]^2}{C^2} = \frac{[BOH]^2}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$[HA] = [BOH] = C \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad [H_3O^+] = \frac{K_a}{C} \cdot C \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$

(218)

Se constată că $[H_3O^+]$ nu depinde de concentrația sării.

- dacă $K_a = K_b$ pH = 7 soluția prezintă un caracter neutru astfel că pentru CH_3COONH_4 : $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7$$

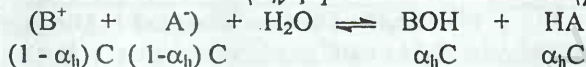
- dacă $K_a > K_b$, ca în cazul azotitului de amoniu (NH_4NO_2)
 $K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$ $K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-4}}{1,79 \cdot 10^{-5}}} = 4 \cdot 10^{-7} \quad pH = 6,4$$

- Dacă $K_b > K_a$ ca de exemplu cianura de amoniu (NH_4CN) 0,1M,
 $K_a = 5 \cdot 10^{-10} \quad K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 5,3 \cdot 10^{-10} \quad pH = 9,27$$

5.7.3.3. Gradul de hidroliză (α_h) și procentul de hidroliză (β_h)



$$K_h = \frac{\alpha_h^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha_h)^2 \cdot C^2} = \alpha_h^2 = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (219)$$

$$\beta_h = 100 \cdot \alpha_h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (220)$$

5.7.3.4. Factori care influențează hidroliza sării BX

Hidroliza este cu atât mai avansată cu cât temperatura este mai ridicată (ca și la sărurile precedente), cu cât K_a , K_b sunt mai mici deci acizi și bazele sunt mai slabe. Nu este influențată de concentrația sării. La adăugare de acizi slabi și baze slabe hidroliza este retrogradată.

Retrogradarea hidrolizei în prezența unui acid slab sau a unei baze slabe

Dacă în soluția unei sări de tip BA se adaugă un acid slab sau o bază slabă hidroliza va fi împiedicată. Se notează cu a și b concentrația acidului slab respectiv a bazei slabe adăugate și cu x concentrația acidului HA corespunzător hidrolizei încât:

$$K_h = \frac{x(a+x)}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}, \text{ de unde } x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{K_w \cdot C^2}{K_a \cdot K_b}}$$

iar: $[HA] = x + a$

Se utilizează constanta de disociere K_a a acidului pentru a calcula $[H_3O^+]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \text{ iar } [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{C} = K_a \frac{x+a}{C}$$

În mod asemănător notând cu y concentrația bazei BOH corespunzătoare hidrolizei:

$$K_h = \frac{y(b+y)}{C^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

unde: $[BOH] = y + b$, rezultă:

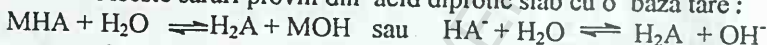
$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{K_w \cdot C^2}{K_a \cdot K_b}} \quad \text{iar} \quad [OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{C} = K_b \cdot \frac{(x+b)}{C}$$

Astfel dacă într-o soluție de acetat de amoniu $C = 10^{-1}M$ se adaugă CH_3COOH încât $a = 10^{-3}M$, $x = 2,54 \cdot 10^{-4}$ dar $x + a = 1,24 \cdot 10^{-3}$ și $[H^+] = 2,19 \cdot 10^{-7}$; $pH = 6,66$. Dacă se adaugă NH_4OH până când $b = 10^{-3}M$, atunci $y = 2,54 \cdot 10^{-4}$, iar $y + b = 1,254 \cdot 10^{-3}$ și $[OH^-] = 3,25 \cdot 10^{-7}$; $pOH = 6,65$ și $pH = 7,35$

5.7.4. SĂRURI CARE PROVIN DE LA ACIZI POLIPROTICI

5.7.4.1. Săruri acide (MHA)

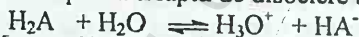
Aceste săruri provin din acid diprotic slab cu o bază tare:



Constanta de hidroliză

$$K_h = \frac{[H_2A][MOH]}{[MHA]}$$

Luând în considerare prima treaptă de disociere a acidului H_2A



$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$[MOH] = [OH^-]; [MHA] = [HA^-]$$

$$K_h = \frac{[H_2A][MOH]}{[MHA]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H_3O^+][HA^-][OH^-]}{K_{a1}[HA^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

(221)

Calculul $[H_3O^+]$

Pentru un cuplu acid-bază:



se definește constanta de aciditate conform relației lui Henderson:

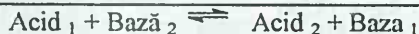
$$K_a = \frac{[\text{Baza}][H_3O^+]}{[\text{Acid}]}$$

prin logaritmare:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]}$$

(222)

Aceasta este relația lui Henderson și arată că pH-ul unei soluții de acid slab depinde de constanta de aciditate și de raportul concentrațiilor acidului și bazei conjugate la echilibru. Dacă în aceeași soluție sunt prezente două cupluri acid – bază, acestea vor interacționa conform echilibrelor:



Acid₀, Bază₀ reprezintă acidul și baza conjugată sistemului de referință adică pentru soluții apoase cuplul H₃O⁺ - H₂O⁺. La echilibru se poate scrie:

$$\text{pH} = pK_{a_1} + \log \frac{[\text{Baza}_1]}{[\text{Acid}_1]} \quad \text{pentru echilibrul I}$$

$$\text{pH} = pK_{a_2} + \log \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_2]} \quad \text{pentru echilibrul II}$$

$$\text{Global: } 2\text{pH} = pK_{a_1} + pK_{a_2} + \log \frac{[\text{Baza}_1][\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1][\text{Acid}_2]}$$

$$\text{pH} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + 1/2 \log \frac{[\text{Baza}_1]}{[\text{Acid}_1]} \cdot \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_2]} \quad (223)$$

Relația lui Henderson poate servi la calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluții de acizi, baze, săruri. Pentru reacția globală la echilibru [Acid₂] = [Bază₁] deci relația se poate scrie:

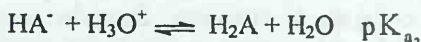
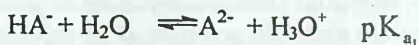
$$\text{pH} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} + 1/2 \log \frac{[\text{Baza}_2]}{[\text{Acid}_1]}$$

Dacă concentrațiile inițiale ale acidului 1 și bazei 2 care sunt dizolvate în soluție sunt egale (amestec echimolar) rezultă că și concentrațiile lor la echilibru vor fi egale, astfel încât [Acid₁] = [Baza₂].

$$\text{pH} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} \quad (224)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (225)$$

pH-ul soluției nu depinde de concentrația acidului și bazei ce au fost dizolvate, ci numai de constantele de aciditate ale celor două cupluri. Aceste relații se pot aplica pentru calculul pH-ului și [H₃O⁺] pentru soluții de săruri de tip MIIA. Prin dizolvarea sării de tip MIIA caracterul soluției este dictat de prezența amfolitului HA⁺.



Echilibrul rezultat arată că un anion HA^- acid în cuplul I reacționează cu un alt anion HA^- baza în cuplul II. Acest caz poate fi tratat ca un amestec echimolar din acidul unui cuplu cu baza altui cuplu. Calculul pH-ului se face cu relația (224)

De exemplu: NaHCO_3 $C = 10^{-1} \text{ M}$ $K_{a_1} = 3,72 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}} = 4,62 \cdot 10^{-9} \quad \text{pH} = 8,34$$

Pentru NaH_2PO_4 este valabilă aceeași formulă (224)

Pentru o sare de tipul M_2HA se poate demonstra că:

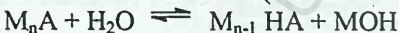
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}} \quad (226)$$

De exemplu: Na_2HPO_4 $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}} = 2,85 \cdot 10^{-10} \quad \text{pH} = 9,55$$

5.7.4.2. Săruri neutre ale acizilor poliprotici M_nA .

Hidroliza are loc astfel (hidroliza bazică)



Un astfel de exemplu îl constituie fosfatul trisodic



Începând cu a doua treaptă, hidroliza va fi împiedicată de NaOH care se formează în prima treaptă, astfel încât în ultima treaptă de hidroliză sarea M_nA se va comporta ca sarea de tipul MA (cu hidroliza bazică) înlocuind în formula de calcul a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ și K_h , K_a cu K_{an} adică constanta de disociere în ultima treaptă a acidului poliprotic.

$$K_h = \frac{K_w}{K_{an}} \quad (227)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{an}}{C}} \quad (228)$$

De exemplu o soluție de Na_2CO_3 cu $C = 10^{-1} \text{ M}$, $K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}}{10^{-1}}} = 2,39 \cdot 10^{-12} \quad \text{pH} = 11,62$$



$$K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3,61 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH} = 12,44$$

5.7.5. SĂRURI CARE PROVİN DE LA BAZE POLIVALENTE SLABE

5.7.5.1. Săruri bazice

Asemănător cu sărurile acide ale poliacizilor slabi pentru o sare de tipul BOHX se obține:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{b_1}} \quad (229)$$

$$[\text{OH}] = \sqrt{K_{b_1} \cdot K_{b_2}} \quad (230)$$

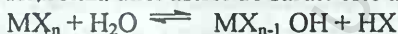
Iar pentru cea de tip: BOHX₂

$$K_h = \frac{K_w}{K_{b_2}} \quad (231)$$

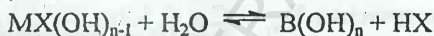
$$[\text{OH}] = \sqrt{K_{b_2} \cdot K_{b_3}} \quad (232)$$

5.7.5.2. Sărurile neutre ale bazelor polivalente MX_n

Hidroliza unei astfel de săruri este acidă.



.



De exemplu așa se comportă AlCl₃:



La fel ca și la sărurile anterioare hidroliza după prima treaptă va fi împiedicată de HCl format în această treaptă, astfel că sarea de tipul MX_n se va comporta ca o sare de tipul BX cu hidroliză acidă. Pentru calculul [H₃O⁺] se folosește aceeași formulă de calcul ca și pentru sarea de tip BX în care K_b se înlocuiește cu K_{bn} – constanta de disociere bazică în ultima treaptă.

$$K_h = \frac{K_w}{K_{bn}} \quad (233)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_{bn}}} \quad (234)$$

5.7.6. SĂRURI CARE PROVIN DE LA ACIZI POLIPROTICI SLABI CU BAZE SLABE

Compoziția unor asemenea soluții este diferită deoarece poate varia numărul funcțiilor acide sau bazice și gradul de neutralizare. Deoarece calculele sunt complicate se vor da două exemple pentru săruri care provin de la un acid diprotic slab H_2A cu o bază slabă B. Calculele ulterior pot fi generalizate pentru alte sisteme.

5.7.6.1. Sare de tip (HB) HA

Aceasta poate fi considerată ca un amestec echimolecular din acidul diprotic H_2A și baza B ambii componenți cu caracter slab. Pentru calculul $[H_3O^+]$ se poate aplica relația stabilită la amfioni (205), în care K_{a_2} se înlocuiește cu K_{HB^+} , deci intervenind constanta de disociere a acidului HB^+ conjugat bazei slabe B.

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} \cdot K_{HB^+} \cdot C + K_{a_1} \cdot K_w}{K_{a_1} + C}} \quad (235)$$

unde: K_{a_1} este constanta de disociere a acidului H_2A în prima treaptă, $K_{HB^+} = K_w/K_b$ și C este concentrația sării.

a) Dacă $K_{HB^+} \cdot C \gg K_w$ se neglijează ultimul termen obținând:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1} \cdot K_{HB^+} \cdot C}{K_{a_1} + C}} \quad (236)$$

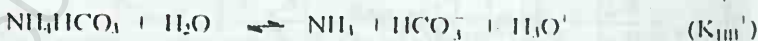
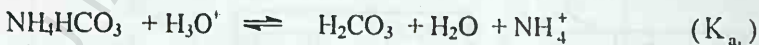
b) Dacă $C \gg K_{a_1}$ se poate aproxima $K_{a_1} + C \cong C$, încât:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{HB^+} + \frac{K_{a_1} \cdot K_w}{C}} \quad (237)$$

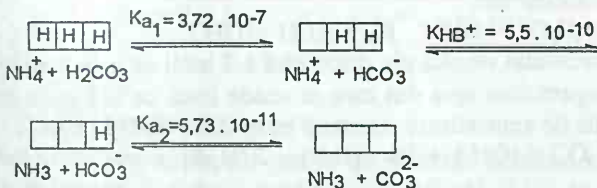
Ambele relații după aplicarea reciprocă a aproximărilor conduc la expresia simplificată corespunzătoare unui amfolit HA^+ .

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{HB^+}} \quad (238)$$

Un exemplu de sare de tip (HB) HA îl constituie NH_4HCO_3 , care este de fapt un sistem tripotic NH_4^+ și H_2CO_3 . HCO_3^- este un amfolit însă intervine și cationul bazei slabe în echilibrele de disociere:



Sistemul tripotic poate fi reprezentat schematic astfel:



Unde: K_{a1} și K_{a2} sunt constantele corespunzătoare acidului carbonic iar pentru NH_4OH $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ încât $K_{\text{IIB}}^+ = 10^{-14} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$

Calculul riguros conform formulei (235) va conduce pentru o soluție $10^{-2} \text{ M NH}_4\text{HCO}_3$ la:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} + 3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-14}}{3,72 \cdot 10^{-7} + 10^{-2}}} = 143,165 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 143,165 \cdot 10^{-10} = 7,845$$

dacă calculul s-ar fi făcut direct, ținând cont de aproximări:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{\text{IIB}}^+} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5,5 \cdot 10^{-10}} = 14,30 \cdot 10^{-9}$$

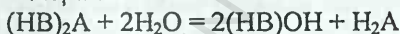
$$\text{pH} = -\log 14,3 \cdot 10^{-9} = 9 - 1,155 = 7,845$$

se constată valori identice obținute pentru pH până la a treia zecimală pentru acest sistem.

Pentru cazul cel mai simplu al unei sări ca de exemplu carbonatul de amoniu, oxalatul de amoniu care provin de la un acid diprotic slab și o bază slabă B de tip $(\text{HB})_2\text{A}$, se pot deduce relații de calcul pentru $[\text{H}_3\text{O}^+]$ care pot fi ulterior generalizate.

5.7.6.2. Săruri de tip $(\text{HB})_2\text{A}$

Reacția de hidroliză are loc conform reacției:

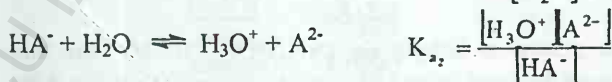
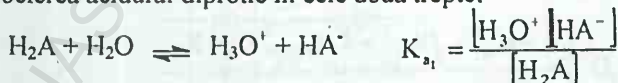


ca de exemplu:

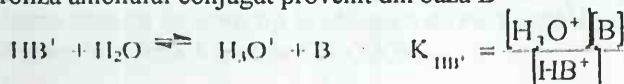


Se observă că HB^+ și NH_4^+ sunt acizii conjugați ai bazei B respectiv a NH_3 . Echilibrele considerate sunt:

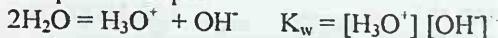
- Disocierea acidului diprotic în cele două trepte:



- hidroliza anionului conjugat provenit din bază B



- autoprotoliza apei



Bilanțul protonului rezultă din disocierea a 2 moli de acid conjugat (HB^+) și din autoprotoliza apei din care se scade ionii de hidrogen consumați prin reacțiile de neutralizare, existenți în speciile HA^- și H_2A .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2\text{B} - [\text{HA}^-] = 2[\text{H}_2\text{A}]$$

de unde:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{B}]$$

Dacă $C_{\text{H}_2\text{A}} = C_{\text{B}} = C$ și luând în considerare calcularea speciilor existente la echilibru la un pH dat (cap. 5.5.).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{C \cdot K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{2C [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{2C \cdot K_{\text{IIB}}}{K_{\text{IIB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (239)$$

Este evident faptul că specia HB^+ este acidul conjugat bazei B.

Relația (239) este extrem de complicată, dar se pot efectua următoarele simplificări:

- dacă $C > [\text{H}_3\text{O}^+]$ sau $C > [\text{OH}^-]$ se poate neglija primul termen și cel care reprezintă $[\text{OH}^-]$ și se obține:

$$\frac{K_{a_1} [\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] K_{a_1} + K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{2K_{\text{IIB}}}{K_{\text{IIB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (240)$$

- Dacă $K_{a_1} > [\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a_2}$, relația (239) se reduce la:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = \frac{2K_{\text{IIB}}}{K_{\text{IIB}} + [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (241)$$

din care rezultă o ecuație de gradul al doilea:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_{\text{IIB}} - 2K_{\text{IIB}} \cdot K_w = 0$$

dar cum $K_{\text{IIB}} = K_w/K_b$, se obține relația finală:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 K_b + [\text{H}_3\text{O}^+] K_w - 2K_w \cdot K_{a_2} = 0$$

de unde:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_w + \sqrt{K_w^2 + 4 \cdot K_b \cdot 2K_w \cdot K_{a_2}}}{2 \cdot K_b} \quad (242)$$

De exemplu pentru o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10^{-2}M sunt îndeplinite condițiile simplificatoare și ținând cont de constante: $K_{a_1} = 3,72 \cdot 10^{-7}$;

$$K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-10^{-14} + \sqrt{(10^{-14})^2 + 4 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-14} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}}}{2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 9 \cdot 10^{-11}$$

5.8.SOLUȚII TAMPON DE pH

Soluțiile tampon de pH conțin un amestec de substanțe care le conferă proprietatea de a nu-și modifica sensibil pH-ul la adăugarea unor cantități limitate de acid tare sau bază tare. Soluțiile tampon pot fi simple sau complexe. Soluțiile tampon simple sunt constituite dintr-un singur amestec acido-bazic: acid slab și sarea acidului slab cu o bază tare (baza lui conjugată) notat cu HA + MA (HA + A⁻), sau baza slabă și sarea sa cu un acid tare (acidul conjugat) notat cu BOH + BX (BOH + B⁺). Soluțiile tampon complexe conțin amestecurile mai multor acizi monoprotici (baze monoacide) cu sărurile lor, sau amestecuri de săruri ale poliacizilor sau a bazelor polivalente (tabelul 19). În cele ce urmează ne vom referi la soluțiile tampon simple.

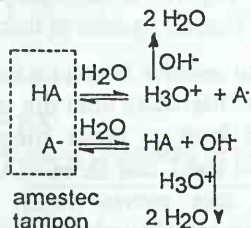
Tabelul 19. Câteva soluții tampon uzuale și domeniul de pH

Glicocol-clorhidrat de glicocol	1,0 – 3,7
Acid acetic – acetat de sodiu	3,7 – 5,7
Citrat disodic – citrat trisodic	5 – 6,3
Fosfat monosodic – fosfat disodic	5,8 – 8,0
Acid boric – borax	6,8 – 9,2
Fosfat disodic – fosfat trisodic	11,0 – 12,0

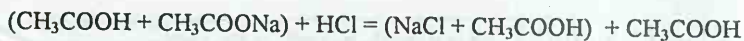
5.8.1. MECANISMUL DE FUNCȚIONARE

Soluțiile tampon de ambele tipuri, HA + MA sau BOH + BX, au un component care poate consuma cea mai mare parte a ionilor de H₃O⁺ sau OH⁻ proveniți din adaosul unui acid tare sau bază tare. De aceea pH-ul soluției se modifică nesemnificativ.

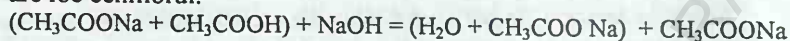
Astfel pentru amestecul HA + MA se poate da următorul mecanism:



De exemplu amestecul de CH₃COOH și CH₃COONa care funcționează ca un sistem tampon de acest tip la adăugare de HCl pentru 1 mol de HCl adăugat apare în soluție 1 mol de CH₃COOH.

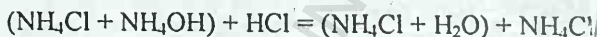
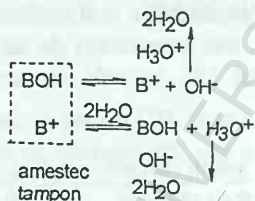


Dar $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}$ care s-a adăugat deoarece CH_3COOH este un acid slab parțial disociat, în timp ce HCl este total disociat fiind acid tare. La introducerea în soluție a NaOH , o bază tare, are loc echilibrul.



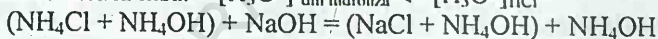
Pentru fiecare mol de NaOH adăugat se formează în soluție 1 mol de CH_3COONa , sare cu hidroliză bazică, dar $[\text{OH}^-]$ proveniți din hidroliza sării (reacției de echilibru) este mai mică decât $[\text{OH}^-]$ din baza tare total disociată.

În mod asemănător pentru amestecul $\text{BOH} + \text{BX}$ se poate considera echilibrul:



De exemplu amestecul tampon $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ funcționează astfel când se adaugă un acid tare sau o bază tare, pe baza aceluiași considerente de mai sus.

NH_4Cl hidrolizează însă: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{din hidroliză}} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}$



5.8.2.CALCULAREA $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ÎN SOLUȚII TAMPON

Considerând concentrația componentelor peste 10^{-1} mol/L și HA sau BOH nu prea slabi se poate calcula relativ simplu pH-ul soluției tampon.

5.8.2.1.Tampon $\text{HA} + \text{MA}$

Conform legii acțiunii maselor în soluția acestui amestec tampon, disocierea acidului HA este retrogradată mult din cauza prezenței ionului comun din sarea MA astfel încât se poate considera $[\text{HA}] = C_a$ (C_a concentrația inițială a acidului slab). Dar sarea MA este total disociată și concentrația speciilor $[\text{A}^-]$, care provin numai din disocierea sării, $[\text{A}^-] = C_s$ (C_s fiind concentrația inițială a sării). Pentru acidul slab HA :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \quad (243)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad (244)$$

Relația dedusă în acest mod este de fapt relația lui Henderson și arată că pH-ul soluției, care conține un acid și baza sa conjugată depinde de constanta de aciditate și de raportul concentrațiilor la echilibru ale cuplului acido-bazic respectiv.

Pentru exemplificare să considerăm 10 mL soluție CH_3COOH 1M amestecată cu 10 mL soluție CH_3COONa 1M (soluțiile fiind echimolare, putem introduce volumele de soluții în locul concentrațiilor).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} = K_a \cdot \frac{10}{10} = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,74$$

Dacă se adaugă acestei soluții tampon 1 ml HCl 1M acidul tare va deplasa din sare o cantitate echivalentă de acid acetic, încât:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{11}{9} = 2,12 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,65$$

$$\Delta \text{pH} = 4,74 - 4,65 = 0,09$$

Dacă la 10 ml apă distilată s-ar fi adăugat 1 ml HCl 1M pH-ul ar fi fost ≈ 1 . Deci: $\Delta \text{pH} = 7 - 1 = 6$

La aceeași soluție tampon la adăugare de 1 ml NaOH 1M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{9}{11} = 1,48 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,83$$

$$\Delta \text{pH} = 4,83 - 4,74 = 0,09$$

Prin adăugare a 1 ml NaOH în 10 ml apă distilată pH-ul devine ≈ 13 și deci: $\Delta \text{pH} = 13 - 7 = 6$

Este evidentă proprietatea soluției tampon de a se opune variațiilor mari de pH, când se adaugă un acid tare sau o bază tare față de comportamentul apei:

5.8.2.2. Tampon $\text{BOH} + \text{BX}$.

În mod analog cu cazul precedent se calculează:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} \quad (245)$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log \frac{C_b}{C_s} = \text{p}K_b + \log \frac{C_s}{C_b} \quad (246)$$

unde C_b este concentrația inițială a bazei slabe.

5.8.3. CAPACITATE TAMPON.

Puterea de rezistență a unei soluții tampon la variațiile pH-ului se numește capacitate tampon. Capacitatea tampon maximă se realizează într-un astfel de sistem când concentrația acidului sau a bazei este egală cu concentrația sării.

Pentru tamponul HA + MA capacitatea maximă tampon se atinge când $C_a = C_s$.

$$[H_3O^+] = K_a$$

$$pH = pK_a$$

(247)

iar pentru cel de tip BOH + BX când $C_b = C_s$ adică:

$$[OH^-] = K_b$$

(248)

$$pOH = pK_b$$

(249)

$$pH = pK_w - pK_b$$

(250)

O soluție tampon este eficientă când raportul concentrațiilor componentelor este cuprins între 10^{-2} și 10^2 și anume pentru tampon acid:

$$pH = pK_a + 2 \quad \text{și} \quad pH = pK_a - 2$$

iar pentru cel bazic $pH = 14 - pK_b + 2$ și $pH = 14 - pK_b - 2$

Capacitatea tampon eficientă este într-un domeniu de 4 unități de pH care se poate exprima pentru cele două sisteme tampon discutate.

$$pH = pK_a \pm 2$$

(251) respectiv

$$pH = pK_w - pK_b \pm 2$$

(252)

Astfel tamponul CH_3COOH / CH_3COONa este eficient între pH 2,75 și 6,75 iar cel NH_4OH / NH_4Cl între pH 7,25 și 11,25 ($pK_b = 4,74$).

5.8.4. INDICE DE TAMPONARE

Cantitativ capacitatea de tamponare se exprimă prin indicele de tamponare notat cu π sau β . Acesta reprezintă raportul dintre cantitatea de acid sau de bază adăugată exprimată în echivalenți gram la litru și variația corespunzătoare a pH-ului.

$$\pi = \frac{dA}{dpH}$$

sau

$$\pi = \frac{dB}{dpH}$$

(253)

Astfel indicele de tamponare va fi egal cu unitatea $\pi = 1$ când 1 litru de soluție își schimbă pH-ul cu o unitate la adăugare de 1 echivalent de acid sau o bază.

De exemplu dacă se adaugă 1 ml soluție HCl 0,1 M la 10 ml soluție tampon cu pH = 6,2 și pH - ul scade până la 5,4:

$$\pi = \frac{10^{-2}}{0,8} = 0,0125$$

Indicele de tamponare π permite să se compare diversele soluții tampon și va fi mai eficient tamponul care produce o modificare de pH mică pentru aceeași cantitate de acid sau bază adăugată (π mare). Pentru sistemul $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1M indicele de tamponare minim este atins când tamponul este format dintr-un singur component, acid acetic ($\text{pH}=2,87$) sau acetat de sodiu ($\text{pH} = 8,87$) și indicele de tamponare maxim, când $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,74$ (fig.31).

Tampoane universale

Aceste tampoane exercită o acțiune de tamponare pe întreg intervalul de pH. Pentru obținerea unui tampon universal cu indicele de tamponare constant pe întreg intervalul de pH este necesar un număr foarte mare de acizi și cantități variabile de alcalii. (fig.32).

5.8.5.IMPORTANȚA SOLUȚIILOR TAMPON.

În chimia analitică rolul soluțiilor tampon este mare deoarece numeroase reacții de identificare, operații de separare metodele de analiză aplicate diverselor probe de analizat se realizează la pH bine determinat.

Sistemele fiziologice.

Reacțiile enzimatice nu au loc, sau nu decurg în sensul dorit decât într-un anumit domeniu de pH. Celule vii sunt foarte sensibile la modificarea compoziției lichidelor biologice în care se găsesc. De aceea organismele vii sunt dotate cu o serie de mecanisme de reglare pentru a-și menține mediul intern constant. Dereglarea acestor mecanisme duce la dereglări biochimice cu impact asupra vieții organismelor respective.

În corpul uman cele mai importante sisteme tampon fiziologice sunt fosfații și carbonații. Din punct de vedere fiziologic prin intermediul sistemului tampon $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ se efectuează transportul CO_2 în sânge precum și controlul pH-ului sângelui. În cazul unui adult sănătos pH-ul sângelui arterial are o valoare constantă remarcabilă de 7,38 - 7,42 (sângele din circuitul venos are pH-ul între 7,36 - 7,40). Din punct de vedere medical o schimbare de ordinul $\pm 0,05$ unități de pH reflectă aciditate sau alcalinitate metabolică sau respiratorie, ce poate fi datorată unei boli. De aceea eroarea permisă pentru o măsurare de pH la o analiză chimică este de $\pm 0,02$ unități de pH. Pentru diagnosticare, determinarea clinică a pH-ului sângelui se limitează la raportul $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$. deși în realitate sistemul tampon ce contribuie la pH-ul sângelui este foarte complex. Acest raport este rezultatul ionizării acidului carbonic în prima treaptă iar relația lui Henderson este:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}; \text{ La } 38^\circ\text{C} : \text{pH} = 6,35 + \log \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,03 p_{\text{CO}_2}}$$

Pentru pH-ul sângelui de 7,4 ($\text{pK}_{a_1} = 6,35$) raportul $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ este maxim 11,2. H_2CO_3 reprezintă CO_2 dizolvat iar volumul total de gaz din sânge este proporțional cu presiunea sa parțială în sânge, (p_{CO_2}) precum și cu coeficientul său de solubilitate. Coeficientul de solubilitate al CO_2 în plasma sanguină la 38°C și la o presiune de CO_2 de 760 mm Hg este de 0,51 mL CO_2 . $C_{\text{HCO}_3^-}$ este concentrația milimolară și $p_{\text{CO}_2} = 40$ mm Hg în sânge în condiții normale, (pH 7,4). $C_{\text{HCO}_3^-}$ se determină prin titrare cu HCl iar CO_2 se determină manometric.

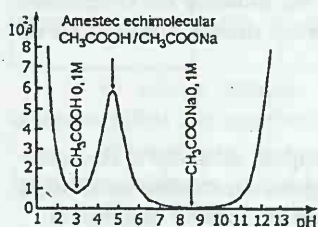


Fig. 31. Indicele tampon pentru un sistem $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,01M

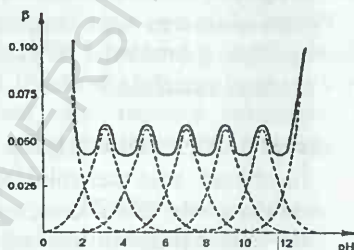


Fig. 32. Curba π - pH pentru un tampon universal

6.TITRIMETRIA PRIN REACȚII DE NEUTRALIZARE SAU ACIDO-BAZICĂ

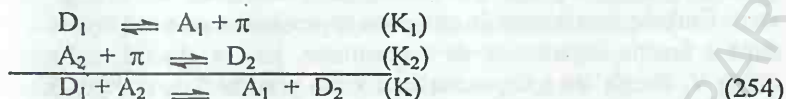
Se bazează pe reacția de transfer de protoni la interacțiunea unei substanțe cu caracter acid și a alteia cu caracter bazic. Aceste metode permit de a determina cantitativ acizii (cu ajutorul soluțiilor de baze), bazele (cu ajutorul soluțiilor de acizi) și alte substanțe care pot reacționa stoechiometric cu acizii sau bazele în mediu apos sau neapos.

6.1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE ÎN TITRIMETRIE

Analiza titrimetrică cuprinde metodele de analiză bazate pe operația de titrare. A titra înseamnă a afla cantitatea necunoscută dintr-o specie (titrat) într-o probă de analizat prin adăugarea treptată a unei soluții de reactiv de concentrație cunoscută (titrant) și în volum exact măsurat până se ajunge la punctul de echivalență, adică la punctul la care reacția a avut loc cantitativ.

Dacă titratul (un acceptor sau un donor), de exemplu donorul D_1 , se află în soluție și i se adaugă o soluție a unei alte specii chimice A_2

capabilă să transforme specia D_1 în conjugatul său A_1 se produc echilibrele:



în care cuplurile 1 și 2 pot fi de tip acid-bază conjugată, reducător-oxidant conjugat, donor complex-acceptor conjugat, acesta din urmă cu cazul particular al complexilor greu solubili. Pentru aceasta este necesar ca: titrantul A_2 să fie astfel ales încât constanta globală K să aibă o valoare suficient de mare, (reacția de titrare să fie practic totală); cantitatea de titrant A_2 să fie adăugată în proporție stoichiometrică față de titratul D_1 , asigurând transformarea cantitativă a lui D_1 în A_1 ; viteza mare de reacție și să rezulte compuși stabili de compoziție definită.

Cunoscând concentrația titrantului A_2 , volumul soluției de titrant adăugat până la transformarea cantitativă a speciei D_1 în A_1 se poate calcula concentrația titratului D_1 . În acest scop este necesar să se apeleze la o metodă de identificare a punctului de echivalență. În titrimetria chimică acest punct poate fi pus în evidență cu ajutorul indicatorilor (substanțe ce își schimbă o proprietate la punctul de echivalență) sau cu ajutorul senzorilor, care indică schimbarea unei anumite proprietăți la punctul de echivalență (titrimetria instrumentală).

În practică punctul de echivalență se determină cu o anumită eroare (eroare de titrare), deoarece modificarea proprietății examinate nu coincide exact cu momentul echivalenței. Momentul în care se percepe practic o modificare fizică a sistemului se numește punct final al titrării.

Gradul de avansare al titrării poate fi ilustrat cu ajutorul unor grafice care prezintă principalele caracteristici ale titrării. Aceste grafice se pot obține prin calcule teoretice obișnuite, sau cu ajutorul calculatoarelor, pot fi simulate. În experimente pot fi înregistrate automat continuu sau discontinuu (prin puncte). Curbele de titrare calculate difere de cele experimentale și scopul titrimetriei este de a găsi condițiile ca cele 2 tipuri de curbe să se suprapună într-o măsură cât mai mare. Ideal ar fi ca ce se obține experimental să poată fi prevăzut prin calcule. Curba de titrare este importantă deoarece:

- se poate prevedea teoretic, prin calcule, cum va decurge o titrare punctul de echivalență al acesteia și erorile care însoțesc titrarea;
 - se poate alege metoda pentru sesizarea sfârșitului titrării și în consecință coordonarea punctului final cu punctul de echivalență a titrării;
 - se pot trage concluzii asupra cineticii și mecanismului reacției de titrare;
 - ajută la automatizarea și înregistrarea automată, experimentală a titrării.
- În titrimetrie sunt folosite curbe de titrare liniare și logaritmice.

Curbele liniare redau variația concentrației titrantului în funcție de o proprietate lineară (conductibilitatea electrică, absorbanta optică etc.). Curbele logaritmice în ordonată reprezintă o mărime care depinde după o funcție logaritmică de concentrație, iar în abscisă: volumul de titrant V ; fracția de component titrat x sau procentul de component titrat X (fig.33).

Fracția titrată notată cu x , reprezintă raportul :

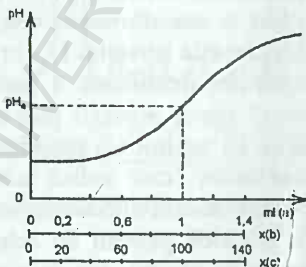
$$x = \frac{\text{concentrația titrant}}{\text{concentrația titrat}}$$

Așadar x va avea valori între $0 - 1$ până la punctul de echivalență și $x > 1$ după punctul de echivalență.

Procentul de component titrat (fracția procentuală) $X = x \cdot 100$.

Pentru localizarea punctului final pe curbele experimentale se pot folosi diverse metode grafice sau prin calcul.

Fig.33 Curba de titrare a unui acid cu o bază reprezentată în coordonatele pH către volum (mL), fracții sau procente de acid titrat.



Pentru a realiza în mod practic o determinare titrimetrică trebuie luate în considerare următoarele aspecte: alegerea titrantului; tehnica de adăugare a titrantului și de măsurare a volumelor; variația concentrațiilor speciilor chimice implicate în reacția de titrare până la punctul de echivalență; metodele de determinare a punctului de echivalență; calculul concentrației speciei determinate.

Alegerea titrantului

Titrantul se alege astfel încât să asigure o desfășurare cantitativă (99,9%) a reacției (254), caracterizată prin constanta globală de echilibru a celor două cupluri 1 și 2 implicate în echilibrul global.

$$K = \frac{[A_1][D_2]}{[D_1][A_2]} = \frac{K_1}{K_2} \quad (255)$$

Presupunând pentru D_1 o transformare de 99,9% pentru o adăugare de titrant în cantitate echivalentă, rapoartele $[A_1] / [D_1]$ și $[D_2]/[A_2]$ sunt egale cu $99,9 / 0,1$, iar constanta globală devine:

$$K = \frac{99,9}{0,1} \cdot \frac{99,9}{0,1} \approx 10^6 = \frac{K_1}{K_2}$$

Pentru că transformarea lui D_1 în A_1 să se producă în proporția de 99,9%, K trebuie să aibă valoarea 10^6 . De aceea condiția cea mai importantă pentru ca o reacție de titrare să fie cantitativă este:

$$K \geq 10^6 \quad \text{sau:} \quad \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6 \quad (256) \quad \boxed{(pK_2 - pK_1) > 6} \quad (257)$$

În concluzie alegerea titrantului se face în funcție de constanta de echilibru a cuplului din care face el parte în raport cu constanta de echilibru a cuplului din care face parte titratul (respectând relația 257)

Pentru o transformare de 99,9% (precizie 1‰) raportul:

$$\frac{[A_1]}{[D_1]} = 10^3 = 10^{(pK_2 - pK_1) / 2} \quad (258)$$

Precizia însă este asigurată nu numai de alegerea titrantului, ci și de o serie de erori experimentale ce pot micșora precizia.

În funcție de echilibrele chimice care au loc între titrat și titrant se disting: titrimetria bazată pe echilibre: cu transfer de protoni (titrimetrie prin reacții de neutralizare); cu transfer de electroni (redox); de precipitare; de complexare.

Problema centrală a titrimetriei constă în determinarea punctului de echivalență (a volumului de echivalență). Cu cât variația proprietății urmărite (raportul $\Delta P / \Delta C$ sau $\Delta P / V$) are o valoare mai mare la punctul de echivalență cu atât sesizarea sfârșitului titrării este mai ușoară.

6.2. ALEGEREA TITRANTULUI ÎN TITRIMETRIA BAZATĂ PE REACȚII CU SCHIMB DE PROTONI.

Funcție de titrat trebuie ales titrantul pentru o reacție de neutralizare generală:



cu constanta globală de echilibru:

$$K = \frac{[\text{Baza}_1][\text{Acid}_2]}{[\text{Acid}_1][\text{Baza}_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \quad (260)$$

în care K_{a_1} și K_{a_2} sunt constantele de aciditate ale cuplurilor din care fac parte speciile A_1 (titrat) și B_2 (titrant). Conform relației (257) în condițiile reacției de neutralizare:

$$(pK_{a_2} - pK_{a_1}) \geq 6 \quad (261)$$

Se asigură neutralizarea acidului A_1 cu baza B_2 în proporție de 99,9%, deci practic cantitativ. Înainte de a calcula, trasa și interpreta o curbă de titrare se verifică sistemul implicat prin condiția (261).

În decursul titrării are loc o variație continuă a pH-ului soluției, ce este marcată de un salt al pH-ului în jurul punctului de echivalență. Pentru alegerea indicatorilor potriviți se studiază curba de titrare.

6.3. INDICATORI ACIDO-BAZICI SAU DE pH

Indicatorii acido-bazici sunt substanțe organice care își schimbă proprietățile în funcție de $[H^+]$ sau $[OH^-]$, se clasifică în: de culoare; de fluorescență; de adsorbție și turbidimetrici.

6.3.1. INDICATORII ACIDO-BAZICI DE CULOARE

Sunt coloranți organici care-și modifică culoarea în funcție de pH. Un indicator de culoare trebuie să îndeplinească condițiile:

- schimbarea de culoare: să fie reversibilă; să se producă la adaosul unor cantități mici de acid sau bază, pentru ca eroarea de titrare să fie mică; să se facă într-un interval cât mai mic de pH;
- indicatorul să fie suficient de solubil în apă pentru ca puterea de colorare să fie mare (în concentrație de $10^{-4} - 10^{-5}$ M);

6.3.1.1. Teorii cu privire la funcționarea indicatorilor de culoare

Pentru a explica modificarea culorii în funcție de pH au fost elaborate mai multe teorii:

a) *Teoria ionică* (W. Ostwald) – schimbarea de culoare a indicatorilor în funcție de pH-ul soluției se datorește disocierii acestora. Acești indicatori sunt acizi sau baze slabe, iar disocierea lor se modifică mult odată cu variația pH-ului.



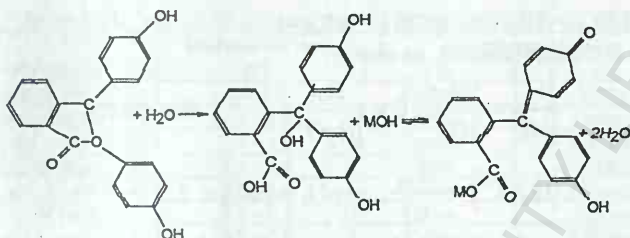
Pentru un indicator acid (HI) echilibrul se va deplasa spre dreapta odată cu creșterea pH-ului și în momentul în care concentrația I^- va fi suficient de mare se va observa schimbarea culorii. Pentru fenolftaleina acid foarte slab, incolor la $pH > 8,2$ echilibrul este suficient de deplasat spre dreapta încât concentrația în anion poate produce colorația roz slab. Raționament analog se face pentru o bază slabă.

Evoluția cunoștințelor asupra compuşilor organici a arătat că ionizarea nu poate explica, în multe cazuri, schimbarea culorii și cu atât mai puțin existența unui timp măsurabil al acestei schimbări, care fiind un proces ionic, ar trebui să fie foarte rapid. În plus indicatorii acizi ar trebui să vireze în mediu acid, iar cei bazici în domeniu bazic ceea ce nu corespunde realității.

b) *Teoria cromoforică* (H. Hantzsch) arată că schimbarea de culoare se datorează unei schimbări în structura moleculei indicatorului cu apariția sau dispariția grupărilor cromofore responsabile de culoare.

De aceea viteza de schimbare a culorii poate fi măsurabilă. Aceste transformări sunt însoțite de modificări ale spectrului de absorbție.

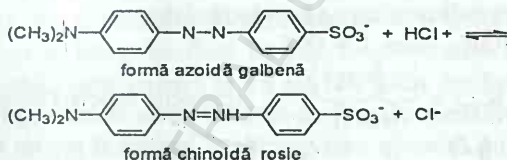
Astfel, fenolftaleina în forma lactoidă este incoloră, iar în forma chinoidă este roșie:



Această teorie nu poate explica reversibilitatea fenomenului și nu permite un tratament cantitativ al echilibrelor de viraj al indicatorilor.

c) *Teoria cromoforo-ionică* (I. Kolthoff) reunește cele două teorii, ionică și cromoforică și admite că schimbarea de culoare se datorează modificării structurii și disocierii indicatorului.

În felul acesta se explică reversibilitatea schimbării culorii, viteza măsurabilă a schimbării culorii precum și modificarea spectrului de absorbție. De exemplu pentru metiloranj schimbarea de culoare se poate reprezenta:



6.3.1.2. Intervalul de viraj

Este intervalul de pH între limitele căruia se schimbă culoarea indicatorului, și în afara căruia nu se mai observă o schimbare a culorii acestuia. Considerând un indicator acid slab, în soluție apoasă are loc disocierea:



$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{I}^-]}{[\text{HI}]} \quad \text{de unde:} \quad \frac{K_{\text{III}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]}$$

Astfel, culoarea soluției depinde de raportul concentrațiilor formei disociate $[\text{I}^-]$ și a formei nedisociate $[\text{HI}]$, care sunt colorate diferit, acest raport $[\text{I}^-]/[\text{HI}]$ se mai numește și raport de culoare. De asemenea se constată că raportul $[\text{I}^-]/[\text{HI}]$ depinde de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ din soluție.

Se admite că ochiul sesizează o schimbare de culoare numai dacă cel puțin 9 % este transformat deci indicator este disociat și o sesizează

până când 90 – 91% indicator este transformat. În afara acestui interval modificarea culorii nu se mai sesizează. Astfel pentru 10% transformat:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{9}{91} \approx \frac{1}{10} \approx \frac{K_{III}}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = 10 \cdot K_{III}; \text{ și } pH_i = pK_{III} - 1 \quad (262)$$

iar pentru 90% transformat, se obține:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{90}{10} \approx 10 = \frac{K_{III}}{[H_3O^+]}$$

de unde:

$$[H_3O^+] = \frac{K_{III}}{10} \text{ și } pH_f = pK_{III} + 1 \quad (263)$$

Intervalul de viraj al indicatorului va avea limitele de pH: $pH_i = pK_{III} - 1$ și $pH_f = pK_{III} + 1$ și este de două unități de pH:

$$\Delta pH = pH_f - pH_i = pK_{III} + 1 - pK_{III} - 1 = 2$$

Exponentul indicatorului

Se numește exponent al indicatorului pH-ul la care jumătate din indicator este transformat și se notează cu $pH_{1/2}$ sau pT fiind egal cu pK_{III} .

Dacă: $[HI] = [I^-]$ atunci: $pH_{1/2} = pT = pK_{III}$ (264)

Transformarea unui indicator funcție de pH se poate urmări după curba caracteristică a indicatorului sau "caracteristica indicatorului".

Pentru un indicator care este o bază slabă:



$$K_{IOH} = \frac{[I^+][OH^-]}{[IOH]}, \text{ respectiv raportul de culoare:}$$

$$\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{K_{IOH}[H_3O^+]}{K_w}$$

În mod asemănător cu indicatorul acid intervalul de viraj va avea limitele:

$$pOH = pK_{IOH} - 1 \quad (265) \text{ și } pOH = pK_{IOH} + 1 \quad (266)$$

fiind de două unități de pH deoarece:

$$pH_f = 14 - pOH = 14 - pK_{IOH} + 1 \text{ respectiv:}$$

$$pH_i = 14 - pOH = 14 - pK_{IOH} - 1$$

$$\Delta pH = pH_f - pH_i = 14 - pK_{IOH} + 1 - 14 + pK_{IOH} + 1 = 2$$

Exponentul indicatorului $pOH_{1/2}$ se obține când $[I^+] = [IOH]$ și este egal cu pK_{IOH} .

$$pOH_{1/2} = pK_{IOH} \text{ sau } pH_{1/2} = 14 - pK_{IOH} \quad (267)$$

O serie de indicatori acido-bazici de culoare și caracteristicile lor sunt prezentați în tab.20.

Se observă că unii indicatori sunt incolori ca (fenolftaleina) alții sunt bicolori (metiloranjul). Indicatorii tricolori au două intervale de viraj,

ca de exemplu albastru de timol (1,2 - 2,8 roșu - galben și 8 - 9,6 galben - albastru). Un indicator cu trei intervale de viraj este violetul de metil (0,1-0,5 galben - verde, 1,0-1,5 verde -albastru și 2 - 2,5 albastru - violet).

Tabelul 20. Intervalul de viraj pentru câțiva indicatori de pH

Indicatorul	Intervalul de viraj pH	Schimbarea culorii	
		de la	la
Violet de metil	0,1-3,2	Galben	Violet
Tropeolină 00	1,3 - 3,2	Roșu	Galben
2,4 dinitrofenol	2,4 - 4,0	Incolor	Galben
Metilorange	3,1 - 4,4	Roșu	Galben
Albastru de bromerezol	4,0 - 5,6	Galben	Albastru
Roșu de metil	4,4 - 6,2	Roșu	Galben
Albastru de brom timol	6,2 - 7,6	Galben	Albastru
Roșu de fenol	6,4 - 8,0	Galben	Roșu
Tropeolina 000	7,6 - 8,9	Galben	Roșu - roz
Fenolftaleină	8,2 - 10,0	Incolor	Roșu
Timolftaleină	9,4 - 10,6	Incolor	Albastru
Galben de alizarină R.S.	10,0 - 12,0	Galben	Violet
Tropeolină 0	11,0 - 13,0	Galben	Portocaliu - brun

6.3.1.3. Amestecuri de indicatori

Practica analitică impun în unele cazuri folosirea unui indicator cu un interval de viraj foarte mic ca de exemplu la titrarea unor acizi foarte diluați cu constantele de disociere mici, a căror curbe de titrare prezintă în jurul punctului final un salt de pH restrâns. Un "indicator ideal" ar fi acela care virează la un pH fix, adică $\Delta pH=0$, dar indicatorii acido-bazici de culoare au un interval de viraj de aproximativ două unități de pH, deci nu pot fi folosiți în titrările care necesită un interval de viraj foarte mic.

Această deficiență a fost eliminată prin folosirea amestecurilor de indicatori care sunt de două feluri: indicatori ecranati și indicatori amestecați.

a) Indicatorii ecranati – conțin un amestec format dintr-un indicator acido-bazic și un colorant neutru (care nu este indicator acido-bazic) numit colorant cu efect de ecranare dar care poate modifica culoarea formei acide sau bazice a indicatorului astfel încât să se realizeze culori complementare. Astfel virajul metiloranului de la roșu (în mediu acid) la galben (în mediu bazic) poate fi modificat adăugând un colorant albastru (de exemplu albastru de metilen) cu virajul de la violet – roșcat la verde ușor sesizabil. Un indicator ecranat de calitate bună se poate realiza cunoscând parametrii indicatorului și alegerea adecvată a celor două substanțe și a cantităților necesare.

b) Indicatori amestecați – cuprind un amestec de indicatori acido-bazici aleși după aceleași criterii (culori complementare în mediu acid și

bazic). De exemplu amestecul de roșu de metil și verde de bromcrezol, indicatori acido-bazici amestecați virează la $\text{pH} = 5,1$ roșu de la verde.

6.3.1.4. Indicatori universali

Sunt amestecuri de indicatori, care au intervalul de viraj în diferite domenii ale pH -ului și astfel își schimbă culoarea într-un domeniu larg de pH . Precizia cu care acești indicatori arată pH -ul nu este mare, totuși se folosesc pentru a obține rapid informații aproximative asupra pH -ului unei soluții.

În general intervalul de viraj al unui indicator acido-bazic de culoare este influențat de o serie de factori: concentrația indicatorului, prezența sărurilor neutre, temperatura, dizolvant.

6.3.2. INDICATORI ACIDO-BAZICI FLUORESCENȚI

Sunt substanțe care își exprimă fluorescența funcție de pH . Sunt importanți deoarece pot fi întrebuințați în soluții colorate. Pentru observarea fluorescenței trebuie să se lucreze la lumină ultravioletă (lampă cu vapori de mercur). O condiție care trebuie îndeplinită de soluția analizată este aceea de a nu prezenta fluorescență proprie, identică cu aceea a indicatorului. Câțiva indicatori acido-bazici de fluorescență sunt prezentați în tab. 21.

Se constată că o serie de indicatori de fluorescență nu au un interval de viraj ci un pH de viraj, iar pentru ceilalți intervalul de viraj este mai redus decât a celor de culoare. Unii indicatori de culoare sunt și fluorescenți ca de exemplu albastrul de timol. Există indicatori fluorescenți cu două intervale de viraj (chinina, β - naftolul).

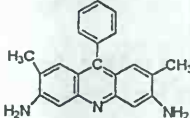
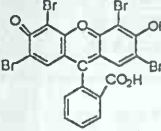
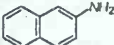
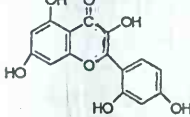
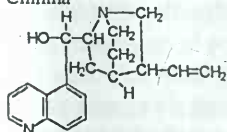
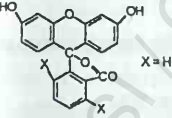
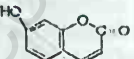
Utilizarea indicatorilor fluorescenți este limitată deoarece prezența în mediu a unor oxidanți (NO_2^- , NO_3^-) sau a unor reducători (Cl^- , Br^- , I^-) împiedică funcționarea lor normală.

6.3.3. INDICATORI DE ADSORBȚIE.

Sunt importanți deoarece se pot întrebuința în anumite situații când celelalte tipuri de indicatori nu sunt eficienți. Se folosesc în prezența sării unui metal, care la un anumit pH precipită ca hidroxid, suport care adsoarbe indicatorul și simultan are loc modificarea culorii. Intervalul de viraj este foarte mic și corespunde cu variația de pH în care se formează o cantitate de hidroxid suficient de mare pe care să se fixeze indicatorul pentru a se observa culoarea. Se poate calcula pH -ul la care începe precipitarea hidroxidului, considerând disocierea hidroxidului:



Tab. 21. Indicatori fluorescenți pentru titrarea acizilor și bazelor

Denumirea indicatorului și formula	pHd	Culoarea acid/bază	Soluția utilizată
Benzoilavină 	0,3 – 1,7	Galben/verde	1% în etanol
Eosina (tetrabromfluoresceină) sare de Na 	0 - 3	Nu are fluorescență/verde	1% în apă
2-naftilamină 	2,8 – 4,4	Nu are fluorescență/violet	0,5% în etanol
Morina (2', 4', 3,5,7 – pentahidroxi flavonă) 	3,1 – 4,4 8 – 9,8	Nu are fluorescență/verde Verde /galben	0,2% în apă
Chinină 	3,0 – 5,0 9,5 - 10	Albastru/violet Violet/nu fluorescență	0,1% în etanol
Fluoresceină (sare de Na) 	4 – 4,5	Verde roșcat/verde	1% în apă
Diclorfluoresceină Idem X = Cl	4 – 6,6	Verde albastrui/ verde	1% în etanol
Umbeliferonă 	6,5 – 8,0	Nu are fluorescență/albastru	0,1% în etanol

pentru care: $K_s = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}]^n$. Deoarece $[\text{OH}] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt[n]{\frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot K_w^n}{K_{s\text{Me}(\text{OH})_n}}} \quad (268)$$

Rezultă că pentru un anumit suport, pH-ul de schimbare a culorii depinde de concentrația sării metalice folosite. În tabelul 22 sunt prezentați câțiva indicatori de adsorbție folosiți la titrarea acizilor și bazelor.

Tabelul 22. Indicatori de adsorbție la titrarea acizilor și bazelor.

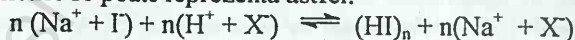
Acizi titrați	Indicatorul adsorbent (se transformă în hidroxid)	pH _d	Culoarea acid/bază	Soluția de indicator
Fluoresceină (sare de Na)				
HCl, H ₂ SO ₄	SnCl ₂ 5%	5,5	Verde/roșu gălbui	0,5 % în apă
HNO ₃ , CH ₃ COOH	Pb(NO ₃) ₂ , 0,5%	5,5	Verde/galben	
Eosină (sarea de Na)				
HNO ₃ , CH ₃ COOH	Pb(NO ₃) ₂ , 0,5%	5,5	Roșu/purpură	0,5% în apă
Galben de tiazol				
Diversi	MgCl ₂ , 0,5%	11 ± 0,15	Galben/roșu	0,3% în alcool
P-nitrobenzen-azo-rezorcină				
Diversi	MgCl ₂ , 0,5%	11 ± 0,15	Galben/albastru	0,1% în apă

6.3.4. INDICATORI TURBIDIMETRICI (COLOIZI).

Pentru indicarea punctului final al titrării acizilor și bazelor se pot folosi câteva sisteme de coloizi reversibili. De obicei acești indicatori sunt compuși organici (acizi sau baze) și mai ales sărurile acestora, care au masă moleculară mare și care floculează din soluție la un anumit pH.

În apropierea punctului de floculare unde există un echilibru între faza dispersă și cea dispersată, sărurile acestor indicatori se comportă ca semicoloizi. În consecință acești indicatori prezintă o turbiditate ușor de observat în anumite domenii de pH, care poate fi folosită pentru indicarea punctului final în acidimetrie și alcalimetrie.

Transformarea, respectiv virajul unui asemenea indicator turbidimetric se poate reprezenta astfel:



În tabelul 23 sunt prezentați astfel de indicatori. Unii dintre acești indicatori au pH – ul de floculare în domeniul alcalin și se pot folosi pentru titrarea acizilor foarte slabi care au $K_a \approx 10^{-10}$, ca de exemplu acidul boric, fenolul etc.

Practic soluției de analizat i se adaugă un exces dintr-o soluție de NaOH standardizată care se retitrează apoi cu HCl în prezența indicatorului care are pH-ul de opalescență cât mai aproape de pH-ul de

hidroliză a sării alcaline a acidului slab. Indicatorii turbidimetrici sunt unicii indicatori ce se pot utiliza la titrarea acizilor foarte slabi.

Tabelul 23. Indicatori turbidimetrici (coloizi) folosiți în alcalimetrie și acidimetrie.

Denumirea indicatorului	Interval de viraj	Soluția de indicator	ml. sol. ind. adăugată la 100 ml titrat	pH de coagulare
Izonitroso-acetil-o-amino-azobenzen	9,0 – 9,23	1% în etanol	0,6 ml	9,00
p-toluenazo-izonitroso-acetil-o-toluidină	9,24-9,25	0,5% în alcool	1 ml	9,24
m-toluenazo-izonitroso-acetil-o-toluidină	9,3 – 9,4	1% în etanol	1,2 ml	9,30
Izonitroso-acetil-p-amino-azobenzen	10,8-11,0	1% în etanol	2,4 ml	10,80
m-toluenazo-izonitroso-acetil-m-toluidină	11,07-11,38	1% în etanol	1,2 ml	11,07
p-toluenazo-izonitroso-acetil-m-toluidină	11,43-11,48	1% în etanol	1,2 ml	11,43
p-toluenazo-izonitroso-acetil-p-toluidină	11,30-11,47	1% în etanol	2,4 ml	11,30

6.3.5.SOLUȚII DE COMPARAȚIE

La titrarea acizilor slabi cu baze tari și invers, când K_a respectiv K_b sunt prea mici, variația pH-ului în jurul punctului de echivalență este foarte mică și eroarea de titrare în prezența unui indicator este foarte mare. În acest caz exactitatea titrării se mărește mult în prezența amestecurilor de indicatori, sau a soluțiilor de comparație.

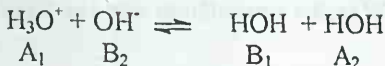
Soluția de comparație este soluția care are același pH cu soluția care se titrează la punctul de echivalență, în condiții identice experimentale (volum, picături de indicator, vas, iluminare). Titrarea se efectuează până când soluția de analizat are aceeași culoare cu cea a soluției de comparație.

Frecvent soluțiile de comparație sunt soluții tampon (se pot prepara conform tabelelor chimice) pentru un pH anumit, corespunzător pH-ului la echivalență calculat pentru sistemul analizat. Indicatorul se alege astfel încât pK_{III} să fie cât mai apropiat de pH_e .

6.4. CURBELE DE TITRARE ALE ACIZILOR TARI ȘI BAZELOR TARI.

6.4.1. TITRAREA UNUI ACID TARE CU BAZĂ TARE.

Titrarea unui acid tare cu bază tare este de fapt corespunzătoare reacției:



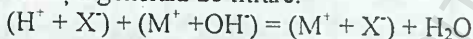
pentru care condiția (257): $(pK_{a_2} - pK_{a_1}) = pK_w - pK_0 = 14 - 0 = 14$ este îndeplinită cu prisosință. Raportul definit de relația (258)

$$\frac{[B_1]}{[A_1]} = 10^7$$

arată că neutralizarea unui acid tare cu o bază tare la echivalență se face în proporție mult mai mare de 99,9%, față de condiția de transformare practic cantitativă.

6.4.1.1. Curba de titrare

Reacția generală de titrare:



C_{HX} – concentrația inițială a acidului tare;

C_{MOH} – concentrația inițială a bazei tari;

V_0 – volumul inițial al probei supusă titrării;

V_1 – volumul de titrant adăugat.

a) Înainte de titrare, în soluție se găsește numai acidul tare HX, care disociază total și deci:

$$[H_3O^+] = C_{HX} \text{ și } pH = -\lg C_{HX}$$

b) Înainte de punctul de echivalență în soluție există acidul tare netitrat, și sarea rezultată din neutralizare (fără hidroliză). Concentrația ionilor de hidrogen provine din acidul rămas netitrat, care se exprimă prin cantitatea inițială a acidului ($C_{HX} \cdot V_0$), din care se scade cantitatea de acid consumată de bază ($C_{MOH} \cdot V_1$). În momentul titrării concentrația acidului rămas netitrat (r.n.) se modifică deoarece se modifică și volumul total, care devine $V_0 + V_1$.

$$[HX]_{r.n.} = [H_3O^+] = \frac{C_{HX} \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad (269)$$

Dacă $C_{HX} = C_{MOH} = C$

$$[H_3O^+] = C \cdot \frac{V_0 - V_1}{V_0 + V_1} \quad (270)$$

Datorită ușurinței de a sesiza mersul titrării se poate folosi ca parametru procentul titrat X.

$$X = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{C_{HX} \cdot V_0} \cdot 100 \text{ de unde } C_{MOH} = \frac{X \cdot C_{HX} \cdot V_0}{100 \cdot V_1}$$

Introducând valoarea lui X în $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = C_{HX} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (271)$$

când $V_0 = 100 \text{ ml}$

$$[H_3O^+] = C_{HX} \cdot \frac{100 - X}{V_0 + V_1} \quad (272)$$

c) La punctul de echivalență întreaga cantitate de acid a fost neutralizată și ionii de hidrogen din soluție provin din disocierea apei, de unde:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \quad \text{la } 22^\circ C \quad pH = 7$$

d) După punctul de echivalență se adaugă un exces de hidroxid, care poate fi calculat din diferența dintre cantitatea de bază adăugată ($C_{MOH} \cdot V_1$) și cantitatea consumată pentru neutralizarea acidului $C_{HX} \cdot V_0$. Deci:

$$[OH^-] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1 - C_{HX} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \quad (273)$$

dacă: $C_{MOH} = C_{HX} = C$

$$[OH^-] = C \cdot \frac{V_1 - V_0}{V_0 + V_1} \quad (274)$$

Pentru exprimarea în procent titrat se înlocuiește concentrația lui C_{MOH} calculată anterior:

$$[OH^-] = \frac{\frac{X \cdot C_{HX} \cdot V_0}{100 \cdot V_1} - C_{HX} \cdot V_0}{V_0 + V_1} = C_{HX} \cdot \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (275)$$

Dacă $V_0 = 100$ ml:

$$[OH^-] = C_{HX} \cdot \frac{X - 100}{V_0 + V_1} \quad (276)$$

Pentru transformarea în $[H_3O^+]$ se folosește $K_w = [H_3O^+][OH^-]$

$$[H_3O^+] = K_w \cdot \frac{V_0 + V_1}{C_{MOH} \cdot V_1 - C_{HX} \cdot V_0} \quad (277)$$

$$[H_3O^+] = K_w \cdot \frac{100}{X - 100} \cdot \frac{V_0 + V_1}{C_{HX} \cdot V_0} \quad (278)$$

Cu relațiile astfel stabilite se poate calcula și simula curba de titrare, realizându-se astfel posibilitatea de a prevedea mersul titrării înainte de experimentare. Se consideră $V_0 = 100$ ml, se iau valori arbitrare pentru X și se dau valori lui $V_1 = X$. De exemplu: 100 ml HCl 0,1N titrat cu NaOH 0,1 N; pentru diferite valori ale procentului de bază adăugat se obțin următoarele valori de pH:

a) Înainte de a începe titrarea: $\text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1$

b) Până la punctul de echivalență

$$10\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \cdot \frac{90}{110} = 0,081 \quad \text{pH} = 1,09$$

$$50\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \cdot \frac{50}{150} = 0,03 \quad \text{pH} = 1,48$$

$$90\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \cdot \frac{10}{190} = 5,2 \cdot 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,3$$

$$99\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \cdot \frac{1}{199} = 5 \cdot 10^{-4} \quad \text{pH} = 3,3$$

$$99,9\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \cdot \frac{0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} \quad \text{pH} = 4,3$$

c) La punctul de echivalență

$$100\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad \text{pH} = 7 \quad (t = 22^\circ\text{C})$$

d) După punctul de echivalență

$$100,1\% \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1} \cdot \frac{0,1}{200,1} = 4,9 \cdot 10^{-5} \quad \text{pOH} = 4,3 \quad \text{pH} = 9,4$$

$$101\% \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1} \cdot \frac{1}{201} = 4,9 \cdot 10^{-4} \quad \text{pOH} = 3,3 \quad \text{pH} = 10,7$$

Trei caracteristici principale prezintă o curbă de titrare a unui acid tare cu o bază tare:

- o simetrie a curbei în raport cu $\text{pH} = 7$ ($t = 22^\circ\text{C}$, la punctul de echivalență);
- o variație bruscă a pH -ului în jurul punctului de echivalență deci salt foarte mare de pH în jurul acestuia;
- o dependență a pH -ului numai de concentrația acidului titrat pe prima parte a curbei (până la echivalență) și o dependență a pH -ului numai de concentrația titrantului pe a doua parte a curbei (după echivalență).

6.4.1.2. Factorii care influențează titrarea

Influența concentrației acidului

Saltul de pH este cu atât mai mare cu cât acidul este mai concentrat. Practic se lucrează cu soluție 0,05 N - 0,1 N. Saltul de pH în jurul punctului de echivalență se poate calcula în limite mai largi sau mai înguste funcție de eroarea admisibilă ϵ %.

Tabelul 24. Variația pH -ului în jurul punctului de echivalență (22°C)

C_{HX}	$\epsilon \pm 1\%$	$\epsilon \pm 0,1\%$
1 M	$11,7 - 2,3 = 9,4$	$10,7 - 3,3 = 7,4$
10^{-1}M	$10,7 - 3,3 = 7,4$	$9,7 - 4,3 = 5,4$
10^{-2}M	$9,7 - 4,3 = 5,4$	$8,7 - 5,3 = 3,4$

Saltul de pH s-a calculat pentru:

$$\pm 1\% \Delta \text{pH} = \text{pH}_{101\%} - \text{pH}_{99\%} \quad \text{și} \quad \pm 0,1\% \Delta \text{pH} = \text{pH}_{100,1\%} - \text{pH}_{99,9\%}$$

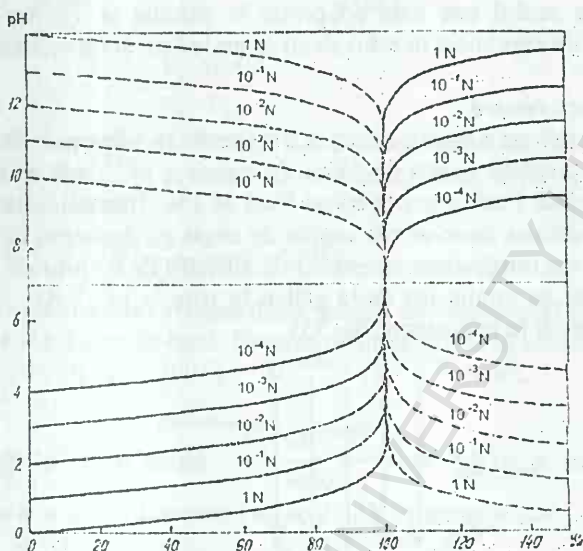


Fig. 34. Curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare și invers pentru diferite concentrații ale reactanților

Influența temperaturii

pH-ul la punctul de echivalență depinde de K_w al apei, iar K_w se modifică cu temperatura, deci titrarea va fi influențată de temperatura la care se lucrează. La 22°C $\text{pH}_e = 7$ $K_w = 10^{-12}$ iar la 100°C $\text{pH}_e = 6$ ($K_w = 7,4 \cdot 10^{-13}$).

Influența diluției

Diluția nu influențează esențial pH-ul, de aceea titrarea se poate efectua la diferite diluții (NaCl sare fără hidroliză).

Alegerea indicatorului

Se calculează pH-ul la echivalență și funcție de eroarea admisibilă (precizia aleasă) se calculează pH-ul în jurul punctului de echivalență. Dacă $\Delta \text{pH} \geq 2$ unități de pH se poate alege orice indicator astfel ca intervalul său de viraj să fie cuprins între cele două momente ale titrării în jurul punctului de echivalență, momente hotărâte de eroarea admisibilă și este de dorit ca intervalul de viraj al indicatorului să fie cât mai aproape de punctul de echivalență. De exemplu pentru soluția cu $C_{\text{HCl}} = 10^{-1} \text{ M}$ se pot utiliza: metiloranj 3,1 – 4,4 (roșu – galben); roșu de metil 4,4 – 6,2 (roșu – galben); fenolftaleină 8,2 – 10

(incolor - roșu). Pentru titrarea HCl 0,01 N nu se mai poate alege metiloranjul, ci numai roșu de metil și fenolftaleină.

Dacă acidul tare este poliprotic în calcule se va întrebuința concentrația lui exprimată în echivalenți gram la litru și nu molaritatea.

6.4.1.3. Titrare record

S-a realizat o titrare record a 29 femoli ($f = \text{femto} = 10^{-15}$) de HNO_3 într-o picătură de apă de 1,9 pL ($p = \text{pico} = 10^{-12}$) sub un strat de hexan, pe o placă Petri, precizia atinsă fiind de 2%. Titrantul a fost KOH eliberat prin difuzie dintr-un tub capilar de sticlă cu diametrul de 1 μm . Ca indicator s-a întrebuințat amestecul de albastru de bromtimol și roșu de bromcrezol cu virajul net de la gălbui la roșu la $\text{pH} = 6,7$. Punctul final s-a observat la microscop (fig. 35).

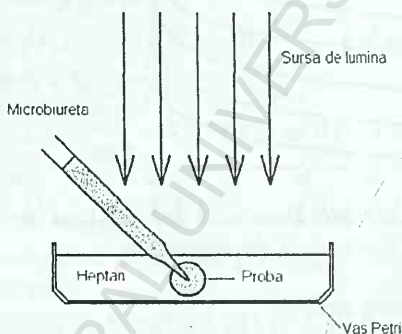


Fig.35. Titrarea unei probe de ordinul femtomolilor.

6.4.1.4. Eroarea de titrare

Eroarea de titrare poate apărea datorită indicatorilor care nu-și schimbă culoarea exact la punctul de echivalență. Dacă se titrează un acid tare de concentrație C_{HX} mol/L cu o bază tare, iar indicatorul își schimbă culoarea la $\text{pH} = \text{pT}$ sunt posibile 2 situații:

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență $\text{pT} < \text{pHe}$ eroarea de titrare va avea semnul minus. În acest caz rămâne o cantitate mică de acid $[\text{HX}]_{\text{netitrat}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-\text{pT}}$ mol/L. Păstrând notațiile anterioare volumul final va fi $V_0 + V_1 = V_2$

$$[\text{HX}]_{\text{r.n.}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{V_2 \cdot 10^{-\text{pT}}}{1000} \text{ moli HX și inițial existau}$$

$$\frac{V_0 \cdot C_{\text{HX}}}{1000} \text{ moli HX încât rezultă că:}$$

$$\frac{V_0 \cdot C_{HX}}{1000} \dots\dots\dots \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{1000}$$

$$100 \dots\dots\dots \text{E.T.}$$

$$\text{E.T.} = -100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_0 \cdot C_{HX}} \quad (279)$$

De exemplu se titrează HCl în concentrație inițială 10^{-1}M și $V_0 = 50\text{ ml}$ cu NaOH în prezență de metiloranj până la $pT = 4$. Volumul final fiind de 75 ml .

$$\text{E.T.} = -100 \frac{75 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = -0,15\%$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență $pT > pH_e$ deci există un mic exces de bază. Eroarea de titrare va avea semnul plus.

$$[\text{MOH}]_{\text{exces}} = [\text{OH}^-] = 10^{-pOH} = 10^{-(14-pT)} \text{ mol/L}$$

În soluție în final există $\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1000}$ moli MOH în exces care se raportează la numărul de moli de acid HX existenți inițial:

$$\frac{V_0 \cdot C_{HX}}{1000} \dots\dots\dots \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1000}$$

$$100 \dots\dots\dots \text{E.T.}$$

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_0 \cdot C_{HX}} \quad (280)$$

Același exemplu în prezență de fenolftaleină $pT = 9$

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{75 \cdot 10^{-(14-9)}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0,015\%$$

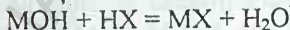
deci eroare mai mare se produce în prezența metiloranjului.

Dacă titrarea se efectuează la altă temperatură decât 22°C se ia valoarea corespunzătoare din tabele pentru K_w .

6.4.2. TITRAREA UNEI BAZE TARI CU UN ACID TARE

6.4.2.1. Curba de titrare.

Reacția de titrare este:



Se consideră o monobază tare MOH cu concentrația $C_{\text{MOH}} > 10^{-1}\text{M}$, care se titrează (22°C), cu un acid tare HX cu concentrația C_{HX} ; V_0 – volumul inițial al bazei și V_1 – volumul de acid adăugat.

a) Înainte de titrare:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{MOH}}$$

și deci:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C_{MOH}} \text{ sau } pOH = + \log C_{MOH} \quad pH = pK_w - \log C_{MOH}$$

b) Până la punctul de echivalență, cantitatea de bază rămasă netitrată, care determină $[OH^-]$ din soluție, rezultă din diferența între cantitatea inițială de bază $C_{MOH} \cdot V_0$ și cantitatea titrată de acid $C_{HX} \cdot V_1$. Deci:

$$[OH^-]_{r.n.} = \frac{C_{MOH} \cdot V_0 - C_{HX} \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad (280)$$

și
$$[H_3O^+] = K_w \frac{V_0 + V_1}{C_{MOH} \cdot V_0 - C_{HX} \cdot V_1}$$

când $C_{MOH} = C_{HX} = C$ se obține:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C} \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0 - V_1}$$

Înlocuind în (280) valoarea procentului titrat:

$$X = \frac{C_{HX} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_0} \cdot 100$$

se va obține:
$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C_{MOH}} \cdot \frac{100}{100 - X} \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0} \quad (281)$$

c) La punctul de echivalență:

$$[OH^-] = [H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad pH = 7$$

d) După punctul de echivalență există un exces de acid tare, care se poate calcula ca diferența dintre cantitatea de acid adăugată $C_{HX} \cdot V_1$ și acidul consumat de cantitatea de bază titrată $C_{MOH} \cdot V_0$.

$$[H_3O^+] = \frac{C_{HX} \cdot V_1 - C_{MOH} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \quad (282)$$

care transformată în funcții procentuale devine:

$$[H_3O^+] = C_{MOH} \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (283)$$

Curbele de titrare vor avea alura inversă și simetrică celor obținute la titrarea acidului tare cu bază tare (fig.34, curbele punctate). Aceste curbe păstrează același caracteristici ca și precizia cerută titrării; se calculează saltul de pH din jurul echivalenței și se alege în același mod indicatorii.

Pentru calculul curbei de titrare, respectiv a pH-ului în vecinătatea punctului de echivalență în cazul titrării bazelor polivalente tari $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ etc., se va utiliza în calcul concentrația exprimată prin val/L și nu cea molară.

6.4.2.2. Eroarea de titrare.

a) Indicatorul își schimbă culoarea înainte de punctul de echivalență, în mediu alcalin $pT > pHe$, eroarea de titrare va avea semnul -. În acest caz rămâne o mică cantitate de bază netitrată.

$$[\text{MOH}]_{\text{r.n.}} = [\text{OH}^-] = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} \text{ moli}, \text{ iar inițial existau}$$

$$\frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_0}{1000} \text{ moli MOH}$$

Se face raționamentul:

$$\frac{\frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_0}{1000}}{100} \dots\dots\dots \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} \dots\dots\dots \text{E. T.}$$

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C_{\text{MOH}} \cdot V_0} \quad (284)$$

De exemplu se titrează $\text{NaOH } 10^{-2}\text{N}$ cu HCl până la $pT = 9$; $V_0 = 100$ ml; $V_2 = 110$ mL.

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{10^{-(14-9)}}{100 \cdot 10^{-2}} = -0,11\%$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, în mediu acid, $pT < pHe$, eroarea de titrare va avea semnul +. În acest caz s-a adăugat un mic exces de titrant.

$$[\text{HX}]_{\text{exces}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000} \text{ moli}, \text{ care se raportează la}$$

numărul de moli de bază existenți în soluția inițială în modul următor:

$$\frac{\frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_0}{1000}}{100} \dots\dots\dots \frac{10^{-14} \cdot V_2}{1000} \dots\dots\dots \text{E. T.}$$

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{10^{-14} \cdot V_2}{C_{\text{MOH}} \cdot V_0} \quad (285)$$

Același exemplu de la punctul a pentru un indicator cu $pT = 4$.

$$E.T. = 100 \cdot \frac{10^{-4} \cdot 110}{10^{-2} \cdot 100} = +1,1$$

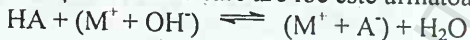
Se va alege indicatorul cu $pT = 9$ deoarece eroarea produsă în valoare absolută este mai mică.

6.5. CURBELE DE TITRARE ALE ACIZILOR SLABI ȘI BAZELOR SLABE

6.5.1. TITRAREA UNUI ACID SLAB MONOPROTIC CU O BAZĂ TARE

6.5.1.1. Curba de titrare a unui acid slab monoprotic cu o bază tare

Reacția de titrare care are loc este următoarea:



Se folosesc următoarele notații:

C_{HA} – concentrația molară a acidului slab;

C_{MOH} – concentrația molară a bazei tari;

V_0 – volumul inițial al titratului;

V_1 – volumul de titrant adăugat;

K_a – constanta de aciditate a acidului HA.

a) Înainte de a începe titrarea soluția conține numai acidul slab HA

$$[H_3O^+] = \sqrt{C_{HA} \cdot K_a}$$

b) Până la punctul de echivalență în soluție se află acidul HA rămas netitrat (r.n) și sarea MA formată (f), adică un sistem tampon pentru

$$\text{care: } [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]_{r.n.}}{[MA]_f} = K_a \cdot \frac{[HA]_{r.n.}}{[A^-]_f}$$

$[HA]$ reprezintă diferența între cantitatea inițială de acid și cea neutralizată cu baza tare:

$$[HA]_{r.n.} = \frac{C_{HA} \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{HA} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} = a \quad (286)$$

$$[A^-]_f = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{HA} \cdot \frac{X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} = b \quad (287)$$

Înlocuind valorile termenilor $[HA]_{r.n.}$ și $[A^-]_f$ în $[H_3O^+]$ se obține relația

$$\text{de calcul: } [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA} \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1} \quad (288)$$

iar când $C_{HA} = C_{MOH} = C$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{V_0 - V_1}{V_1}$$

Procentul titrat (X) are valoarea :

$$X = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_1}{C_{\text{HA}} \cdot V_0} \cdot 100 \quad \text{de unde } C_{\text{MOH}} \cdot V_1 = \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{100} \cdot X$$

care s-a înlocuit în relația 288 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{100-X}{X} \quad (289)$$

c) Foarte aproape înainte de punctul de echivalență $[\text{HA}]$ este mică, iar $[\text{A}^-]$ a crescut foarte mult, încât hidroliza sării modifică întregul sistem. Procesul este dependent de constanta de hidroliză a ionului conjugat A^- . Calculul riguros impune ca din $[\text{A}^-]_r$ să se scadă cantitatea de sare care hidrolizează (n) și este transformată în HA, iar la $[\text{HA}]_{r,n}$ să se adauge aceea provenită din hidroliză. Concentrațiile sării și acidului corectate se notează cu indicele n .

$$[\text{HA}]_n = a + n; \quad [\text{A}^-]_n = b - n$$

$$\text{încât: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{a+n}{b-n}$$

$$\text{respectiv: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{\frac{100-X}{100} \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} + n}{\frac{X}{100} \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} - n} \quad (290)$$

Pentru calcularea lui n este necesar de avut în vedere că provine din reacția de hidroliză:



și că la echilibru:

$$K_h = \frac{[\text{HA}]_n [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]_n} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\text{de unde: } \frac{(a+n)n}{b-n} = \frac{K_w}{K_a}$$

care se transformă în ecuația de gradul al doilea:

$$n^2 K_a + n(a \cdot K_a + K_w) - b \cdot K_w = 0 \quad (291)$$

d) La punctul de echivalență în soluție se găsește sarea A^- care se comportă ca o bază slabă și hidrolizează :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_{\text{A}^-}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a (V_0 + V_1)}{C_{\text{HA}} \cdot V_0}} \quad (292)$$

Concentrația sării C_{A^-} rezultă din întreaga cantitate de acid HA, dar ținând cont de diluție:

$$C_{A^-} = \frac{C_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

e) Foarte aproape după punctul de echivalență s-a adăugat un exces mic de bază tare MOH dar aceasta coexistă cu sarea MA formată până la punctul de echivalență în cantitate mare, sare a cărei hidroliză bazică, în această etapă nu poate fi neglijată. Calculul corect presupune să se adune la cantitatea de $[OH^-]$ în exces (notată cu h) aceea provenită din hidroliză (notată cu p), și ca o consecință se diminuează $[A^-]$ corespunzător.

$$[OH^-]_{\text{exces}} = \frac{C_{MOH} \cdot V_1 - C_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_1} = C_{HA} \cdot \frac{X-100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} = h$$

$$[OH^-]_p = h + p \quad [A^-] = \frac{C_{HA} \cdot V_0}{V_1} = r \quad (\text{sarea formată până la punctul de echivalență}); \quad [A^-]_p = r - p$$

Pentru calcularea lui n se ține cont ca și la punctul c de reacția de hidroliză și constanta acesteia:

$$K_h = \frac{[HA] \cdot [OH^-]_p}{[A^-]_p} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\text{de unde: } \frac{(h+p)p}{r-p} = \frac{K_w}{K_a}$$

și care se transformă în ecuația de gradul al doilea:

$$p^2 \cdot K_a + p(K_w + h \cdot K_a) - rK_w = 0 \quad (293)$$

Se află valoarea lui p , se înlocuiește în $[OH^-]_p = h + p$ apoi:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]_p} = \frac{K_w}{h+p}$$

f) Departe de punctul de echivalență fiind adăugată o cantitate mare de bază tare se poate neglija hidroliza sării și se calculează $[OH^-]_{\text{exces}} = h$, apoi se trece pe una din căile arătate la pH.

În tabelul 25 sunt prezentate valorile pH-ului obținute la titrarea unui acid de diferite concentrații ($K_a \approx 10^{-5}$) pentru diferite procente de bază tare adăugate și fig.36 corespunde reprezentării grafice a datelor corespunzătoare concentrațiilor 1M și 0,1M.

În tabelul 26 se indică variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH , pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0,1\%$, la titrarea acidului ($K_a = 10^{-5}$) de concentrație 1M, 10^{-1} M și 10^{-2} M.

Tabelul 25. Valorile pH-ului corespunzătoare titrării unui acid slab $K_a = 10^{-5}$ în concentrații diferite

% conc.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1m	2,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	12,68	13,30
10^{-1} m	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
10^{-2} m	3,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,93	8,35	8,77	9,70	10,68	11,30

Tabelul 28. Valorile pH-ului corespunzătoare titrării unei baze slabe $K_b = 10^{-5}$, în concentrații diferite

% conc.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1m	11,5	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	1,32	0,70
10^{-1} m	11,0	9,60	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,20	2,32	1,70
10^{-2} m	10,50	9,60	9,60	9,00	8,04	7,00	6,07	5,65	5,23	4,30	3,32	2,70

Tabelul 31. Valorile pH-ului corespunzătoare titrării $H_3PO_4 \cdot 10^{-1}$ M cu NaOH

%	0	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250	290	299	300	301
pH	1,56	2,12	3,08	4,1	4,66	5,22	6,25	7,21	8,16	9,13	9,55	9,97	10,93	11,89	12,14	12,17	12,2	12,18
ΔpH	→				1,12				→				0,84				0,01	

Tabelul 32. Valorile pH-ului corespunzătoare titrării piperazinei 10^{-1} M cu HCl

%	0	10	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250
pH	11,4	10,76	9,81	8,85	7,98	7,70	7,42	6,52	5,57	4,61	3,57	3,52	3,47	2,49	1,84
ΔpH	→				0,56				→				0,10		

Tabelul 26. Variația pH-ului la punctul de echivalență, ΔpH , pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0,1\%$

Concentrația inițială a acidului cu $K_a = 10^{-5}$	ΔpH	
	$c = \pm 1\%$	$c = \pm 0,1\%$
1 M	4,70	2,70
10^{-1} M	3,70	1,72
10^{-2} M	2,70	0,71

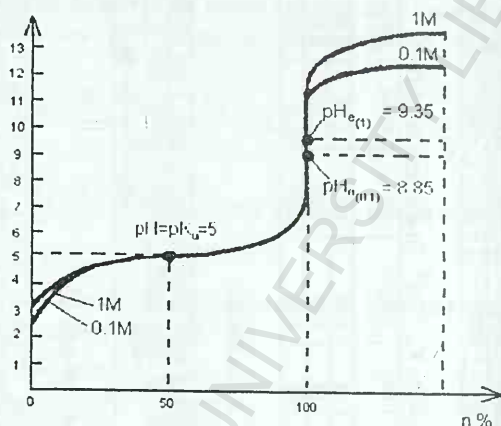


Fig.36. Curbele de titrare cu NaOH ale unui acid slab ($K_a = 10^{-5}$), în concentrațiile 1 M, 0,1 M.

Curba de titrare a acizilor slabi cu baze tari are următoarele caracteristici:

- pH-ul de echivalență este diferit de 7 și este întotdeauna situat în domeniul bazic deci $pH_e > 7$;
- curba de titrare este asimetrică în raport cu pH-ul de echivalență;
- punctul de semiechivalență este caracteristic, corespunde la 50% acid neutralizat, nu depinde de concentrația acidului ci numai de K_a și anume $pH_{1/2} = pK_a$;
- concentrația acidului slab influențează pH-ul numai la valori mici ale % titrantului și apoi pH-ul de echivalență și deci practic pe tot parcursul titrării până la punctul de echivalență, curba de titrare nu depinde de concentrația acidului slab ci doar de constanta sa de aciditate K_a ;
- după echivalență alura curbei depinde numai de concentrația titrantului;
- saltul de pH este mai mic la titrarea acizilor slabi cu baze tari, decât la titrarea acizilor tari cu baze tari de aceeași concentrație.

6.5.1.2. Factori care influențează titrarea

- *Concentrația acidului* – Precizia titrării scade odată cu scăderea concentrației acidului, deoarece se intensifică hidroliza;
- *Temperatura* – Influențează hidroliza sării și anume o intensifică, iar precizia titrării scade foarte mult deoarece ΔpH se micșorează. Pentru exemplul luat ($K_a = 10^{-5}$), $c = 10^{-1} M$ la $100^\circ C$ $\Delta pH = 1,84$ pentru $\pm 1\%$ și $\Delta pH = 0,34$ pentru $\pm 0,1\%$ evident mult mai mic decât la $22^\circ C$ (tab.26)
- *Tăria acidului* – Cu cât acidul este mai slab (K_a mai mic) cu atât saltul de pH din jurul echivalenței este mai mic (fig.37) și pH_e va fi deplasat către valori mai mari de pH;
- *Tăria ionică a soluției* – În soluție cu tărie ionică ridicată gradul de disociere a acizilor slabi (și a bazelor slabe) crește astfel încât în soluție concentrate sau saturate de NaCl sau KCl acizii foarte slabi ($K_a < 10^{-9}$) se pot titra (tab.27)

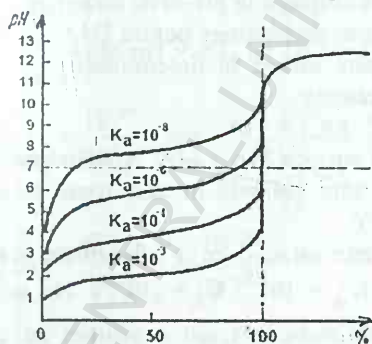


Fig37. Curbele de titrare cu NaOH ale acizilor slabi cu concentrații 1M

- Alegerea indicatorului

Dacă ΔpH în jurul echivalenței ≥ 2 unități de pH se poate alege un indicator obișnuit care să-și schimbe culoarea în mediu bazic.

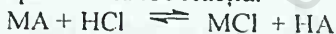
Dacă $\Delta pH = 1-2$ unități de pH se folosesc indicatori obișnuiți unicolori, la apariția sau dispariția culorii cu condiția ca una din limitele intervalului de viraj să fie aproximativ la mijlocul intervalului de pH din jurul punctului de echivalență. De exemplu dacă cele două valori ale pH-ului în jurul pH_e sunt 7,5 – 9 se poate folosi fenolftaleina (8,2 – 10) la apariția culorii roz.

Dacă $\Delta pH \leq 2$ unități de pH nu se mai pot folosi indicatori obișnuiți, dar se pot folosi, amestecuri de indicatori, soluții de comparație (tab.). Uneori sunt utili indicatorii de adsorbție sau turbidimetrici.

Tabelul 27. Condiții de titrare ale acizilor slabi monoprotici cu o bază tare MOH.

Modul de lucru	Concentrație	Precizia	
		$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$
În prezența indicatorilor obișnuiți	$C = 1\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-8}$	Până la $K_a = 10^{-7}$
	$C = 10^{-1}\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-7}$	Până la $K_a = 10^{-6}$
	$C = 10^{-2}\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-6}$	Până la $K_a = 10^{-5}$
În prezența: -amestecurilor de indicatori -soluții de comparație -soluții cu tărie ionică ridicată	$C = 1\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-10}$	Până la $K_a = 10^{-9}$
	$C = 10^{-1}\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-9}$	Până la $K_a = 10^{-8}$
	$C = 10^{-2}\text{ M}$	Până la $K_a = 10^{-8}$	Până la $K_a = 10^{-7}$

Dacă acidul analizat este greu solubil în apă la proba de analizat se adaugă un exces de MOH care se va titra cu HX în prezența unui indicator care își schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză al sării alcaline MA (conform formulei corespunzătoare pentru $[H_3O^+]$). Dacă se adaugă titrant sub acest pH apare eroare în determinarea lui HA, deoarece simultan poate avea loc reacția:

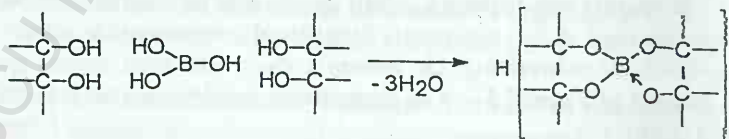


și se formează un sistem tampon MA + HA. Apelând la această metodă pentru acizii insolubili sunt valabile în rest toate condițiile impuse pentru titrarea acidului HA.

Acidul boric – este un acid cu o solubilitate scăzută și foarte slab ($K_{a1} = 5,8 \cdot 10^{-10}$; $K_{a2} = 10^{-13}$; $K_{a3} = 10^{-14}$). Nu se poate titra în prezența amestecurilor de indicatori sau a soluției de comparație. În prezența indicatorilor obișnuiți poate fi titrat astfel:

-În soluție cu tărie ionică ridicată (soluția saturată de NaCl) crește constanta de disociere, se deplasează pH-ul de echivalență la valori mai mici și se poate titra în prezența de timolftaleină (9,4 – 10,6);

-Titrarea după o prealabilă complexare care se realizează cu polialcoolii, care conțin cel puțin două grupări hidroxil în poziția cis când se formează un acid complex mai puternic disociat de forma:



Complecșii formați cu constantele: cu glicerina au $K_a = 10^{-6}$, cu manita $7 \cdot 10^{-6}$ și cu fructoza 10^{-4} .

Aminoacizii – Dozarea acestora este dificil de realizat datorită structurii lor având atât grupări acide $-\text{COOH}$ cât și bazeice $-\text{NH}_2$. O variantă constă în blocarea grupării aminice cu aldehydă formică prin reacția: $\text{R}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{R}-\text{N}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Astfel caracterul acid atinge valoarea lui $K_a \approx 10^{-5} - 10^{-6}$ și poate fi titrat aminoacidul cu o bază.

6.5.1.3. Eroarea de titrare

a) Indicatorul își schimbă culoarea înainte de punctul de echivalență la $\text{pT} < \text{pH}_e$. În soluție rămâne acid HA netitrat, iar eroarea de titrare va avea semnul minus. Sunt valabile notațiile anterioare și se menționează că $V_2 = V_0 + V_1$.

În soluție acidul netitrat se află în prezența sării MA. Din constanta de aciditate K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

se obține: $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-\text{pT}}}{K_a}$

Se notează cu $x = [\text{HA}]$ la $\text{pH} = \text{pT}$, iar $[\text{A}^-] = C_{\text{HA}} - [\text{HA}]$ și se poate exprima corespunzător.

$$\frac{[\text{HA}]}{C_{\text{HA}} - [\text{HA}]} = \frac{10^{-\text{pT}}}{K_a} \quad \text{sau} \quad \frac{x}{C_{\text{HA}} \frac{V_0}{V_2} - x} = \frac{10^{-\text{pT}}}{K_a}$$

de unde: $x = [\text{HA}] = \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0 \cdot 10^{-\text{pT}}}{V_2 (K_a + 10^{-\text{pT}})}$

iar în volumul V_2 sunt $\frac{x \cdot V_2}{1000}$ moli HA sau $\frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0 \cdot 10^{-\text{pT}}}{1000 (K_a + 10^{-\text{pT}})}$

Se face următorul raționament care ține cont de numărul de moli de acid HA existenți inițial în soluție și cei la $\text{pH} = \text{pT}$ pentru a calcula eroarea de titrare:

$$\frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{1000} \dots\dots\dots \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0 \cdot 10^{-\text{pT}}}{1000(K_a + 10^{-\text{pT}})}$$

100..... E.T.

$$\text{E.T.} = -100 \frac{10^{-\text{pT}}}{K_a + 10^{-\text{pT}}} \quad (294)$$

De exemplu titrarea CH_3COOH ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) 10^{-1}M cu NaOH , $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 90$ ml (la 22°C), în prezența unui indicator cu $pT = 8$. Se calculează pH-ul la echivalență:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 90}{50}} = 1,77 \cdot 10^{-9}; \text{pH}_e = 8,75$$

și se observă că $pT < \text{pH}_e$, apoi se calculează:

$$\text{E.T.} = -100 \frac{10^{-8}}{1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} = -5,71 \cdot 10^{-2}\%$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență, $pT > \text{pH}_e$, eroarea de titrare va avea semnul plus. Înseamnă că s-a adăugat un exces de bază.

$$\begin{aligned} [\text{MOH}]_{\text{exces}} &= [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pT})} \\ \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_0}{1000} \dots\dots\dots \frac{10^{-(14-\text{pT})}}{1000} \\ 100 \dots\dots\dots \text{E.T.} \end{aligned}$$

$$\text{E.T.} = 100 \frac{10^{-(14-\text{pT})} \cdot V_2}{C_{\text{HX}} \cdot V_2} \quad (295)$$

Pentru exemplul anterior dacă $pT = 9$:

$$\text{E.T.} = 100 \frac{10^{-(14-9)} \cdot 90}{10^{-1} \cdot 80} = 1,8 \cdot 10^{-2} = 0,018\%$$

6.5.2. TITRAREA UNEI BAZE MONOVALENTE SLABE CU UN ACID TARE

6.5.2.1. Curba de titrare

Reacția de titrare este următoarea:



a) Înainte de a începe titrarea soluția conține numai baza slabă BOH:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_{\text{BOH}} \cdot K_b} \quad \text{și} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C_{\text{BOH}} \cdot K_b}}$$

Se poate calcula $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a soluției și apoi pH-ul. O altă cale este aceea ca mai întâi să calculăm $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ apoi $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$

b) Până la punctul de echivalență în soluție se află baza slabă BOH rămasă netitrată (r.n.) și sarea BX formată (f), adică un sistem tampon:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{BOH}]_{\text{r.n.}}}{[\text{BX}]_{\text{f}}} = K_b \cdot \frac{[\text{BOH}]_{\text{r.n.}}}{[\text{B}^+]_{\text{f}}}$$

[BOH] reprezintă diferența între cantitatea inițială de bază și cea neutralizată cu acidul tare:

$$[\text{BOH}]_{r,n} = \frac{C_{\text{BOH}} \cdot V_0 - C_{\text{HX}} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{\text{BOH}} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} = a \quad (296)$$

$$[\text{B}']_r = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = b \quad (297)$$

Înlocuind valorile termenilor $[\text{BOH}]_{r,n}$ și $[\text{B}']_r$ în $[\text{OH}^-]$ se obține:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{BOH}} \cdot V_0 - C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{HX}} \cdot V_1} \quad (298)$$

iar când $C_{\text{BOH}} = C_{\text{HX}} = C$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{V_0 - V_1}{V_1}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w \cdot V_1}{K_b \cdot (V_0 + V_1)}$$

În funcție de (procentul titrat) care are valoarea:

$$X = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{BOH}} \cdot V_0} \cdot 100$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w \cdot X}{K_b (100 - X)} \quad (299)$$

c) Foarte aproape înainte de punctul de echivalență $[\text{BOH}]_{r,n}$ este foarte mică, iar $[\text{B}']_r$ foarte mare, încât hidroliza sării modifică întregul sistem. Cantitatea de sare care hidrolizează se notează cu n și în consecință concentrațiile corectate ale bazei și sării sunt:

$$[\text{BOH}]_n = a + n; [\text{B}']_n = b - n \quad \text{încât:} \quad [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{a + n}{b - n}$$

Pentru calcularea lui n este necesar de avut în vedere că provine din reacția de hidroliză:



și că la echilibru:

$$K_b = \frac{[\text{BOH}]_n \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}']_n} = \frac{(a + n) \cdot n}{(b - n)} = \frac{K_w}{K_a}$$

care se transformă în ecuația de gradul al doilea:

$$n^2 \cdot K_b + n(a \cdot K_b + K_w) + b \cdot K_w = 0 \quad (300)$$

d) La punctul de echivalență se găsește sarea BX cu hidroliză acidă pentru care:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{B}'}}{K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{BOH}} \cdot V_0}{K_b (V_0 + V_1)}} \quad (301)$$

Se observă că C_{B^+} s-a exprimat funcție de C_{BOH} , dar ținând cont de diluția existentă în acest stadiu al titrării.

e) Foarte aproape după punctul de echivalență

În soluție există un mic exces de acid HX și o cantitate mare de sare BX care s-a format până la echivalență, a cărei hidroliză nu poate fi neglijată în această etapă. Cantitatea de H_3O^+ în exces se notează cu h , iar cea provenită din hidroliză cu p .

$$[H_3O^+]_{\text{exces}} = \frac{C_{HX} \cdot V_1 - C_{BOH} \cdot V_0}{V_0 + V_1} = C_{BOH} \frac{X-100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_1 + V_0} = h \quad (302)$$

$$[H_3O^+]_p = h + p; \quad [BOH]_p = r - p$$

$$[B^+] = \frac{C_{BOH} \cdot V_0}{V_1} = r \quad (\text{sarea formată până la punctul de echivalență})$$

Se ține cont de constanta de hidroliză a sării BX

$$K_h = \frac{[BOH]_p \cdot [H_3O^+]_p}{[B^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$\text{de unde: } \frac{(h+p)p}{r-p} = \frac{K_w}{K_p}$$

și care conduce la o ecuație de gradul al doilea:

$$p^2 \cdot K_b + p(K_w + h K_b) - r K_w = 0 \quad (303)$$

Se află valoarea lui p și se înlocuiește în $[H_3O^+] = h + p$.

f) Departe de punctul de echivalență se poate neglija hidroliza sării, deoarece excesul de HX este mare și se calculează $[H_3O^+]_{\text{exces}} = h$

În tabelul 28 sunt prezentate valorile pH-ului obținute la titrarea unei baze slabe ($K_b = 10^{-5}$) la trei concentrații diferite pentru diferite procente de acid adăugat, iar fig.38 corespunde reprezentării grafice a datelor pentru concentrațiile 1M și 0,1M.

În tabelul 29 se indică variația pH-ului în jurul punctului de echivalență ΔpH pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0,1\%$ la titrarea bazei cu $K_b = 10^{-5}$.

Tabelul 29. Variația ΔpH în jurul punctului de echivalență la titrarea bazei slabe $K_b = 10^{-5}$, la concentrații diferite

Concentrația inițială a acidului cu $K_a = 10^{-5}$	ΔpH	
	$c = \pm 1\%$	$c = \pm 0,1\%$
1 M	4,70	2,70
10^{-1} M	3,70	1,72
10^{-2} M	2,70	0,84

Curba de titrare a unei baze slabe cu un acid tare are următoarele caracteristici:

- pH-ul de echivalență este diferit de 7 și situat în domeniul acid, deci $pH_e < 7$;
- curba este asimetrică în raport cu pH_e ;
- punctul de semiechivalență este caracteristic și depinde de constanta de aciditate a cuplului din care face parte baza slabă titrată $pH_{1/2} = pK_a$;
- concentrația bazei BOH nu influențează pH-ul decât la valori foarte mici ale % de titrant și apoi pH-ul de echivalență, deci până la acest punct curba de titrare nu depinde de concentrația bazei slabe ci de constanta ei de bazicitate respectiv de K_a a cuplului conjugat;
- după echivalență în exces de HCl alura curbei de titrare depinde numai de titrant;
- saltul de pH în jurul echivalenței este mai mic la titrarea bazelor slabe cu acizi tari în comparație cu titrarea bazelor tari cu acizi tari la aceeași concentrație.

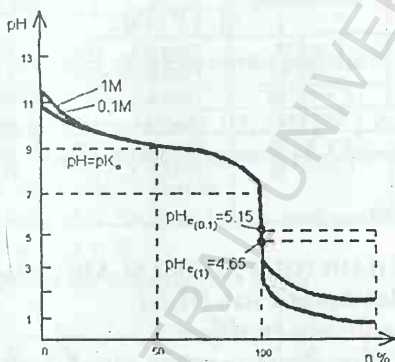


Fig.38. Curbele de titrare cu HCl ale unei baze slabe ($K_b = 10^{-5}$), la concentrațiile 1M și 0,1M

6.5.2.2. Factorii care influențează titrarea

Toți factorii care au fost discutați la titrarea acidului slab cu baza tare influențează în egală măsură și acest sistem al titrării bazei slabe cu acidul tare (în calcule se consideră K_b în loc de K_a). Condițiile titrării sunt prezentate în tabelul 30. Aceleași considerente stau la baza alegerii indicatorului cu deosebirea că, în acest caz indicatorii vor vira în mediu acid.

6.5.2.3. Eroarea de titrare

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență $pT > pH_e$, rămâne o mică cantitate de bază netitrată care există în prezența sării BX.

$$\frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}$$

și urmărind același raționament ca la titrarea acidului slab cu baza tare se va obține pentru eroarea de titrare formula:

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \quad (304)$$

b) Indicatorul virează după punctul de echivalență $pT < pH_e$, există un exces de acid:

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C_{\text{BOH}} \cdot V_1} \quad (305)$$

Tabelul 30. Condițiile de titrare cu HCl a bazelor monovalente.

Modul de lucru	Concentrație	Precizia	
		$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$
În prezența indicatorilor obișnuiți	$C = 1 \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-8}$	Până la $K_b = 10^{-7}$
	$C = 10^{-1} \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-7}$	Până la $K_b = 10^{-6}$
	$C = 10^{-2} \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-6}$	Până la $K_b = 10^{-5}$
În prezența: -amestecurilor de indicatori -soluții de comparație -soluții cu tărie ionică ridicată	$C = 1 \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-10}$	Până la $K_b = 10^{-9}$
	$C = 10^{-1} \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-9}$	Până la $K_b = 10^{-8}$
	$C = 10^{-2} \text{ M}$	Până la $K_b = 10^{-8}$	Până la $K_b = 10^{-7}$

6.5.3. TITRAREA ACIZILOR POLIPROTICI SLABI CU BAZE TARI.

6.5.3.1. Titrarea acidului diprotic slab (H_2A)

6.5.3.1.1. Condiții. Gradul de neutralizare.

Relațiile de calcul întrebuintate pentru calculul curbei de titrare a unui acid diprotic slab H_2A s-au dedus pe baza următoarelor notații:

C - concentrația molară a H_2A , egală cu concentrația molară a fiecărei trepte $[\text{HA}] = [\text{A}^{2-}] = C$

K_{a_1} - constanta de disociere în prima treaptă;

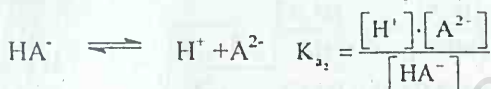
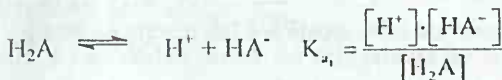
K_{a_2} - constanta de disociere în a doua treaptă.

În cazul acizilor diprotici titrarea treptelor lor este posibilă dacă constantele acestora se deosebesc mult între ele. Cu cât raportul K_{a_1}/K_{a_2} va fi mai mare cu atât erorile care intervin la titrarea individuală a celor două trepte vor fi mai mici. Ideal, ar fi ca la primul punct de echivalență să se consume numai prima treaptă. În realitate în funcție de diferența între cele două constante, la primul punct de echivalență se consumă și o cantitate din cea de-a doua treaptă a

acidului și în consecință, deoarece s-a adăugat numai un echivalent de bază, rămâne o parte din prima treaptă netitrată.

Din raportul K_{a_1}/K_{a_2} se deduce o relație cu ajutorul căreia se poate calcula procentul de titrare al primei trepte notat cu Y (gradul de neutralizare) și în consecință eroarea care va afecta titrarea după ce s-a adăugat un echivalent de bază la primul punct de echivalență.

Din echilibrele de disociere rezultă:



$$\text{de unde: } \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HA}^-]^2}{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{A}^{2-}]} \quad (306)$$

Pentru calculul concentrațiilor termenilor implicați în calcul se țin cont de următoarele:

- La primul punct de echivalență $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}]$ deoarece când se adaugă un echivalent de bază, cantitatea de acid H_2A rămas netitrat va fi egală cu concentrația lui A^{2-} ce se va forma.
- Concentrația molară a fiecărei trepte este egală cu concentrația molară inițială a acidului $\text{H}_2\text{A} = C$

Ținând cont de volumele corectate:

$$[\text{HA}^-] = \frac{CY}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad \text{și} \quad [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] = C \frac{100 - Y}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

Înlocuind în (306) se obține o ecuație de gradul al doilea:

$$Y^2(K_{a_1}/K_{a_2} - 1) - Y K_{a_1} / 2 \cdot 10^2 + 1 \cdot 10^4 K_{a_1}/K_{a_2} = 0$$

și considerând $K_{a_1}/K_{a_2} \gg 1$ se obține valoarea lui Y pentru testarea procentului de titrare a primei trepte.

$$Y\% = 100 \left(1 - \sqrt{\frac{K_{a_2}}{K_{a_1}}} \right) \quad (307)$$

Valorile lui Y variază între 99,01% când $K_{a_1}/K_{a_2} = 10^6$ și 99,99% când $K_{a_1}/K_{a_2} = 10^8$.

Rezultă că pentru o titrare normală cu eroare de 1% este suficient cu raportul $K_{a_1}/K_{a_2} \geq 10^4$. În cazul în care procentul de titrare,

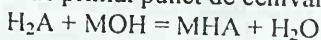
la primul punct de echivalență este satisfăcător se poate calcula curba de titrare a celor două trepte. Pentru ca acidul H_2A să poată fi titrat în treapta a doua $K_{a_2} > 10^{-9}$.

6.5.3.1.2. Curba de titrare.

a) Înainte de a începe titrarea, concentrația ionilor de hidrogen este determinată de prima treaptă de disociere și în consecință:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} C_{H_2A}} = \sqrt{K_{a_1} \cdot C}$$

b) Înainte de primul punct de echivalență are loc reacția de titrare:



$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{[H_2A]}{[MHA]} = K_{a_1} \cdot \frac{[H_2A]}{[HA^-]}$$

sarea fiind total disociată $[MHA] = [HA^-]$

$$[H_2A] = \frac{C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1}; \quad [HA^-] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1}$$

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1} \quad (308)$$

$$X = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{C \cdot V_0} \cdot 100 \quad \text{iar} \quad C_{MOH} = \frac{X \cdot C \cdot V_0}{V_1 \cdot 100}$$

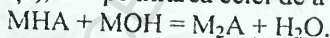
sau în termeni de procent titrat:

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{100 - X}{X} \quad (309)$$

c) La primul punct de echivalență în soluție se găsește amfolitul HA^-

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (310)$$

d) După primul punct de echivalență (înainte de cel de al doilea punct de echivalență), începe titrarea celei de a doua trepte:



$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{[MHA]}{[M_2A]} = K_{a_2} \cdot \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]}$$

Concentrația $[HA^-]$ (acid HA^- rămas netitrat) rezultă din suma concentrației celor două trepte (deci 2 C), din care se scade partea consumată de bază (din ambele trepte). $[A^{2-}]$ rezultă din diferența între cantitatea de bază adăugată, din care se scade cantitatea de bază consumată de prima treaptă:

$$[HA^-] = \frac{2C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad \text{iar} \quad [A^{2-}] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1 - C \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

Relația de calcul:

$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{2C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1 - C \cdot V_0} \quad (311)$$

devine în termeni de fracții procentuale, înlocuind: $X = \frac{C_{MOH} V_1}{C V_0} \cdot 100$

$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{200 - X}{X - 100} \quad (312)$$

e) La cel de al doilea punct de echivalență în soluție se găsește sarea M_2A .

$$[H_3O^+]_2 = \sqrt{\frac{K_{a_2} \cdot K_w}{C_{M_2A}}}$$

$$C_{M_2A} = C_{H_2A} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

și deci:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_2} (V_0 + V_1)}{C \cdot V_0}} \quad (313)$$

f) După cel de al doilea punct de echivalență, în soluție se găsește un exces de bază tare, deci:

$$[OH^-] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1 - 2C \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

care exprimată funcție de X devine:

$$[OH^-] = C \cdot \frac{X - 200}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

de unde:

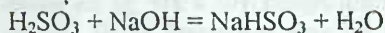
$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C} \cdot \frac{100}{X - 200} \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0} \quad (314)$$

X - capătă valori peste 200.

În fig. 39 sunt reprezentate curbele de titrare cu baze tari a acizilor diprotici maleic și oxalic în comparație cu acidul sulfuric (C).

Acidul sulfuros ($K_{a_1} = 1,72 \cdot 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6,24 \cdot 10^{-8}$). Acest acid se poate titra în treapta întâi deoarece $\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{1,72 \cdot 10^{-2}}{6,24 \cdot 10^{-8}} = 2,76 \cdot 10^5$

conform reacției:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,72 \cdot 10^{-2} \cdot 6,24 \cdot 10^{-8}} = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ și } \text{pH} = 4,48.$$

Ca indicator se poate întrebuița metiloranjul la galben sau mai bine albastru de brom - crezol de la galben la albastru. Pentru a evita oxidarea parțială a acidului sulfuros cu oxigenul atmosferic titrarea se execută în atmosferă de gaz inert (azot). Utilizarea unei soluții de comparație ridică exactitatea titrării.

Acidul sulfuros se poate titra și în treapta a doua folosind o soluție de comparație sau un indicator mixt (neutralizare până la sulfat neutru).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,24 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,12 \cdot 10^{-10} \text{ și } \text{pH} = 9,95$$

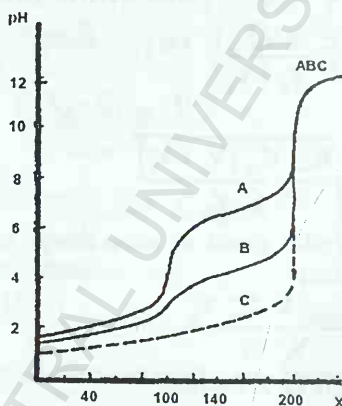


Fig. 39. Titrarea cu NaOH 0,1 M a acidului maleic (curba A) = 1 M ($K_{a_1} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a_2} = 2,6 \cdot 10^{-7}$), a acidului oxalic (curba B) 0,1 M ($K_{a_1} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{a_2} = 6,1 \cdot 10^{-5}$) în comparație cu acidul sulfuric (Curba C) 0,1 M ($K_{a_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$).

6.5.3.2. Titrarea unui acid poliprotic slab H_nA cu o bază tare

Pentru ca titrarea normală a acidului H_nA cu o eroare de $\approx 1\%$ să se poată efectua trebuie îndeplinite următoarele condiții:

- Se poate titra poliacidul în treapta "i" dacă $\frac{K_{a_i}}{K_{a_{i+1}}} \geq 10^4$; chiar dacă este

respectată această condiție se va titra recurgând la soluții de comparație. Numai la valori mari ale acestui raport $10^6 - 10^7$ se va putea titra fără aceste soluții. Dacă condiția nu este respectată acizii nu se pot titra

suficient de exact la o treaptă intermediară, dar dacă îndeplinesc condiția se pot titra în ultima treaptă.

- Se poate titra acidul în ultima treaptă "n" dacă $K_{a_n} > 10^{-9}$.

6.5.3.2.1. Formulele generalizate pentru curba de titrare.

Neutralizarea decurge în mai multe etape și se efectuează cu o bază tare. Formulele de calcul sunt rezultatul generalizării celor de la acidul diprotic H_2A .

- Înainte de titrare cu soluție se găsește numai acidul poliprotic:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot C}$$

- Până la primul punct de echivalență există un sistem tampon constituit din acidul slab rămas netitrat și sarea formată cu hidroliză bazică $MH_{n-1}A^-$:

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{[H_nA]}{[H_{n-1}A^-]}$$

Tinând cont de volumele și concentrațiile reactanților, sau de procentul de titrat X rezultă formulele respective.

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1} = K_{a_1} \cdot \frac{100 - X}{X}$$

- La primul punct de echivalență există amfolitul $MH_{n-1}A^-$ pentru care:

$$[H_3O^+]_1 = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

- După primul punct de echivalență în treapta de titrare notată cu "i" :

$$[H_3O^+] = K_{a_i} \cdot \frac{i \cdot C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1 - C V_0 \cdot (i-1)} = K_{a_i} \cdot \frac{i \cdot 100 - X}{X - (i \cdot 100 - 100)}$$

- La punctul de echivalență corespunzător treptei "i" există amfolitul corespunzător $[H_3O^+]$ se calculează conform:

$$[H_3O^+]_i = \sqrt{K_{a_i} \cdot K_{a_{i+1}}}$$

- Pentru neutralizarea în ultima treaptă când rezultă sarea de tipul M_nA .

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{an} (V_0 + V_1)}{C \cdot V_0}}$$

- După ultima treaptă de neutralizare există un exces de bază tare:

$$[OH^-] = C \cdot \frac{X - n \cdot 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{C} \cdot \frac{100}{X - n \cdot 100} \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0}$$

6.5.3.2.2. Titrarea acidului fosforic.

Pentru exemplificarea calculelor anterioare se poate discuta titrarea H_3PO_4 . Acidul fosforic are constantele de disociere : $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$ și $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$. Să considerăm 100 ml H_3PO_4 0,1 M care se titrează cu NaOH 0,1 M. Se verifică condițiile impuse necesare efectuării titrării.

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{7,5 \cdot 10^{-3}}{6,23 \cdot 10^{-8}} = 1,21 \cdot 10^5 \text{ și } \frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} = \frac{6,23 \cdot 10^{-8}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 4,79 \cdot 10^4$$

Raportul constantelor fiind mai mare de 10^4 înseamnă că H_3PO_4 se poate titra în prima și a doua treaptă cu NaOH; $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$ fiind mai mic decât 10^{-9} rezultă că H_3PO_4 nu se poate titra până la Na_3PO_4 .

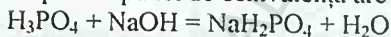
La aceeași concluzie se ajunge și dacă se impune condiția (257) și se va constata că:

- va fi îndeplinită pentru prima treaptă de neutralizare ($14 - 2,1 = 11,9$);
- se va îndeplini aproape de limită pentru a doua treaptă de neutralizare ($14 - 7,2 = 6,8$);
- nu se va îndeplini la cea de-a treia treaptă de neutralizare ($14 - 11,9 = 2,1$)

a) -Înainte de a începe titrarea în soluție se găsește numai H_3PO_4 0,1 M.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot C} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2,74 \cdot 10^{-2} \text{ pH} = 1,56$$

b) -Până la primul punct de echivalență are loc reacția de titrare:



Sistemul tampon existent în soluție este format din H_3PO_4 , rămas netitrat și sarea formată NaH_2PO_4 pentru care:

$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{[H_3PO_4]}{[NaH_2PO_4]} = K_{a_1} \cdot \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]}$$

Aplicând formula de calcul pentru 50% NaOH adăugat rezultă.

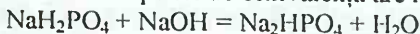
$$[H_3O^+] = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{100 - 50}{50} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} = -\log 7,5 \cdot 10^{-3} = 2,12$$

c) - La primul punct de echivalență (100%) NaOH adăugat în soluție există NaH_2PO_4 .

$$[H_3O^+]_1 = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,23 \cdot 10^{-8}} = 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ pH} = 4,66$$

d) -Până la al doilea punct de echivalență are loc reacția de titrare:



În soluție există NaH_2PO_4 rămas netitrat și Na_2HPO_4 , care constituie un sistem tampon:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_2} \cdot \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]} = K_{a_2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}]}$$

La 150% NaOH adăugat deci 50% NaH_2PO_4 neutralizat:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_2} \cdot \frac{200 - X}{X - 100} = 6,23 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{200 - 150}{150 - 100} = 6,23 \cdot 10^{-8}$$

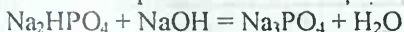
$$\text{pH} = \text{p} K_{a_2} = -\log 6,23 \cdot 10^{-8} = 7,2$$

e) - La al doilea punct de echivalență (200% NaOH adăugat) se ține cont de existența amfolitului Na_2HPO_4 format:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}} = \sqrt{6,23 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12}} = 3 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 3 \cdot 10^{-10} = 9,5$$

f) - Până la al treilea punct de echivalență:



Sistemul tampon din soluție este constituit din Na_2HPO_4 rămas netitrat și Na_3PO_4 format într-un anumit stadiu al adăugării titrantului:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_3} \cdot \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{Na}_3\text{PO}_4]} = K_{a_3} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

Pentru 250% NaOH adăugat, adică 50% Na_2HPO_4 neutralizat:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_3} \cdot \frac{300 - X}{X - 200} = 1,3 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{300 - 250}{250 - 200} = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{pH} = \text{p} K_{a_3} = -\log 1,3 \cdot 10^{-12} = 11,8$$

f) - La al treilea punct de echivalență (300% NaOH adăugat) în soluție pH-ul se poate calcula ținând cont de Na_3PO_4 sare cu hidroliză puternic bazică formată.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_3}}{C_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_3} \cdot (V_0 + V_1)}{C \cdot V_0}}$$

$$C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{C \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12} (100 + 300)}{10^{-1} \cdot 100}} = 7 \cdot 10^{-13}; \text{pH} = -\log 7 \cdot 10^{-13} = 12,2$$

g) - După al treilea punct de echivalență există un exces de bază.

În tabelul 31 sunt prezentate valorile de pH pentru diversele etape ale titrării acidului fosforic 0,1 M și saltul de pH în jurul celor 3 puncte de echivalență iar în fig.40 este prezentată curba de titrare.

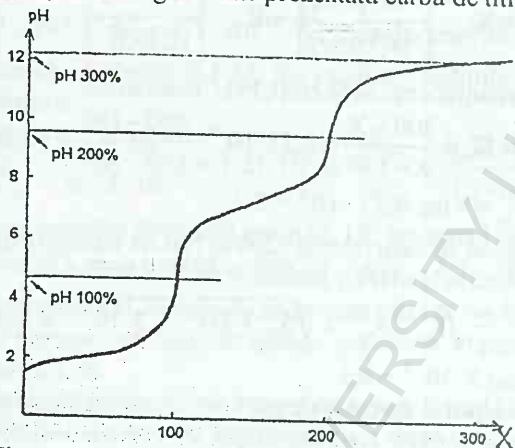


Fig. 40. Curba de titrare a H_3PO_4 0,1 M cu NaOH

- Din analiza tabelului și din aspectul curbei de titrare se observă că:
- saltul de pH în jurul primului punct de echivalență este mai mare decât în cel de al doilea;
 - se poate titra H_3PO_4 suficient de exact în prima și a doua treaptă cu o bază tare utilizând soluții de comparație;
 - ca indicator pentru prima treaptă se poate folosi roșu de metil (4,4 - 6,2) sau albastru de brom crezol (4 - 5,6), iar în a doua treaptă timoftaleina (10,4 - 10,6);
 - în jurul celui de al treilea punct de echivalență saltul de pH este nesemnificativ, sarea care rezultă este o sare cu o hidroliză puternic bazică și deci împiedică titrarea cu NaOH.

6.5.3.2.3. Eroarea de titrare a acizilor polivalenți cu baze tari

a) Indicatorul își schimbă culoarea la $pT < pH_{\alpha(1)}$. Eroarea de titrare va fi negativă, poate fi exprimată procentual. Se datorează unei mici cantități de acid rămasă netitrată, deoarece indicatorul a virat înainte de primul punct de echivalență. Raționamentul este identic cu cel de la calculul erorii de titrare a acidului HA cu specificația că se înlocuiește K_a a acidului HA cu K_{a_1} pentru acidul H_nA :

$$ET = -100 \frac{10^{-pT}}{K_{a_1} + 10^{-pT}} \quad (315)$$

De exemplu: H_2CO_3 ($K_{a_1} = 3,72 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11}$) se titrează cu NaOH cu un indicator cu $pT = 8$; $pH_{e(1)} = 8,34$.

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-8}}{3,72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8}} = -2,62\%$$

Pentru: H_3PO_4 ($K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$); titrat cu un NaOH în prezența unui indicator cu $pT = 4$; $pH_{e(1)} = 4,66$

$$ET = -100 \cdot \frac{10^{-4}}{7,5 \cdot 10^{-3} + 10^{-4}} = -1,3\%$$

Prin generalizare pentru o treaptă intermediară "i" de neutralizare, dacă indicatorul are $pT < pH_{e(i)}$:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-pT}}{K_{a_i} + 10^{-pT}} \quad (316)$$

Astfel pentru H_3PO_4 la titrare până la fosfat secundar, pentru un indicator cu $pT = 8,5$ ($pH_{e(2)} = 9,5$):

$$ET = -100 \frac{10^{-8,5}}{6,23 \cdot 10^{-8} + 10^{-8,5}} = -4,83\%$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea la un $pT > pH_{e(i)}$ înseamnă că se adaugă un mic exces de titrant, care are ca rezultat formarea unei cantități echivalente de sare.

Pentru simplificare să considerăm un acid diprotic, și virajul indicatorului se produce după primul punct de echivalență. În soluție alături de MHA formată la primul punct de echivalență există și sare M_2A datorită excesului de titrant. Calculul nu ține cont de hidroliza sării. Se ia în considerare K_{a_2} a acidului diprotic

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad \text{și deci} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_2}} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]}$$

$[\text{A}^{2-}]$ format datorită excesului de bază se notează cu x și se exprimă în

$$\text{mol/L. Deoarece } [\text{HA}^-] = [\text{MHA}] = \frac{C \cdot V_0}{V_2} - [\text{M}_2\text{A}] = \frac{C \cdot V_0}{V_2} - [\text{A}^{2-}]$$

rezultă că:

$$\frac{10^{-pT}}{K_{a_2}} = \frac{\frac{C \cdot V_0}{V_2} - x}{x} \quad \text{iar} \quad x = \frac{K_{a_2} \cdot C \cdot V_0}{V_2 (K_{a_2} + 10^{-pT})} \text{ mol/L}$$

Se face următorul raționament care ține cont de numărul de moli de H_2A existenți inițial în soluție A^{2-} formați.

$$\begin{aligned} \frac{C \cdot V_0}{1000} \text{ moli } H_2A & \dots\dots\dots \frac{x \cdot V_2}{1000} \text{ moli } A^{2-} \\ 100 \text{ moli} & \dots\dots\dots \text{ET} \\ E.T. = 100 \cdot \frac{x \cdot V_2}{C \cdot V_0} &= 100 \cdot \frac{V_2 \cdot K_{a_2} \cdot C \cdot V_0}{V_0 \cdot C \cdot V_2 \cdot (K_{a_2} + 10^{-pT})} = 100 \cdot \frac{K_{a_2}}{K_{a_2} + 10^{-pT}} \\ E.T. &= 100 \cdot \frac{K_{a_2}}{K_{a_2} + 10^{-pT}} \end{aligned} \quad (317)$$

În general pentru acidul poliprotic slab H_nA dacă indicatorul virează după o treaptă intermediară "i" eroarea de titrare pozitivă are formula

$$E.T. = 100 \cdot \frac{K_{a_{(i+1)}}}{K_{a_{(i+1)}} + 10^{-pT}} \quad (318)$$

Astfel dacă se titrează acidul fosforic până la NaH_2PO_4 cu $NaOH$ întrebuițând un indicator cu $pT = 5$ sau până la Na_2HPO_4 cu altul ce are $pT = 10$.

$$E.T. = 100 \cdot \frac{6,23 \cdot 10^{-8}}{6,23 \cdot 10^{-8} + 10^{-5}} = +0,61\%$$

$$E.T. = 100 \cdot \frac{1,3 \cdot 10^{-12}}{1,3 \cdot 10^{-12} + 10^{-10}} = +1,28\%$$

c) Dacă indicatorul virează după ultima treaptă "n" înseamnă un exces de titrant. Eroarea de titrare este pozitivă, se poate exprima procentual și se datorează faptului că $pT > pH_{\alpha(n)}$. Se calculează la fel ca pentru acidul HA titrat cu MOH când $pT > pH_e$, înlocuind C_{HA} cu C_{H_nA}

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_0 \cdot C_{H_nA}} \quad (319)$$

6.5.4. TITRAREA POLIBAZELOR SLABE CU ACIZI TARI

6.5.4.1. Titrare bibazei slabe $B(OH)_2$

6.5.4.1.1. Condiții. Grad de neutralizare

Notățiile corespunzătoare sunt următoarele:

C_e – concentrația molară a $B(OH)_2$ (care corespunde și concentrației molare a fiecărei trepte de disociere).

K_{b_1} – constanta de disociere a primei trepte

K_{b_2} – constanta de disociere a celei de a doua trepte

Disocierea în cele două trepte corespunde la echilibrele:



$$K_{b_1} = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$



$$K_{b_2} = \frac{[H_2B^{2+}] [OH^-]}{[HB^+]}$$

de unde:

$$K_{b_1}/K_{b_2} = \frac{[HB^+]}{[B] \cdot [H_2B^{2+}]} \quad (320)$$

dar:

$$[HB^+] = \frac{CY}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \text{ și } [H_2B^{2+}] = [B] = C \cdot \frac{100 - Y}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

care înlocuite în relația (320) conduc la o ecuație de gradul al doilea din care se calculează Y% (procentul de titrare a primei trepte).

$$Y^2 (K_{b_1}/K_{b_2} - 1) - Y \cdot 2 \cdot 10^2 K_{b_1}/K_{b_2} + 1 \cdot 10^4 K_{b_1}/K_{b_2} = 0$$

și considerând $K_{b_1}/K_{b_2} \gg 1$.

$$Y\% = 100 \left(1 - \sqrt{\frac{K_{b_2}}{K_{b_1}}} \right) \quad (321)$$

Când $K_{b_1}/K_{b_2} > 10^4$ se obțin procente de titrare mai mari de 99% ceea ce corespunde, în general unei titrări satisfăcătoare. După verificarea lui Y%, dacă se obține o eroare admisibilă se poate calcula curba de titrare. Baza $B(OH)_2$ poate fi titrată în treapta a doua dacă $K_{b_2} > 10^{-9}$. Toate considerentele prezentate la poliacizi pot fi transpuse la polibaze.

6.5.4.1.2. Curba de titrare

a)- Înainte de titrare:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b_1} \cdot C}; \quad [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}; \quad pH = -\log [H_3O^+]$$

sau: $pOH = -\log [OH^-]; \quad pH = 14 - pOH$

b)- Înainte de primul punct de echivalență are loc reacția de titrare:



$$[\text{OH}^-] = K_{b_1} \cdot \frac{[\text{B}(\text{OH})_2]}{[\text{BX}(\text{OH})]}$$

În soluție există într-un anumit stadiu al titrării $\text{B}(\text{OH})_2$ rămasă netitrată și $\text{BX}(\text{OH})$ formată, care constituie un sistem tampon.

$$[\text{OH}^-] = K_{b_1} \cdot \frac{C \cdot V_0 - C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{HX}} \cdot V_1} \quad \text{sau} \quad [\text{OH}^-] = K_{b_1} \cdot \frac{100 - X}{X}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_{b_1}} \cdot \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C V_0 - C_{\text{HX}} \cdot V_1} \quad \text{sau} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_{b_1}} \cdot \frac{X}{100 - X} \quad (322)$$

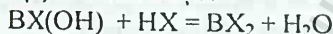
Se poate calcula și prin pOH .

c)- La primul punct de echivalență există amfolitul $\text{BX}(\text{OH})$ pentru care:

$$[\text{OH}^-]_1 = \sqrt{K_{b_1} \cdot K_{b_2}}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \sqrt{\frac{K_w}{K_{b_1} \cdot K_{b_2}}} \quad (323)$$

Se poate apela și la pOH direct, după cum s-a arătat inițial.

d)- După primul punct de echivalență (înainte de al doilea punct de echivalență) are loc reacția:



În soluție se formează un nou sistem tampon din sarea $\text{BX}(\text{OH})$ rămasă netitrată și BX_2 formată:

$$[\text{OH}^-] = K_{b_2} \cdot \frac{2C \cdot V_0 - C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{HX}} \cdot V_1 - C \cdot V_0} \quad \text{și} \quad [\text{OH}^-] = K_{b_2} \cdot \frac{200 - X}{X - 100}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_{b_2}} \cdot \frac{X - 100}{200 - X} \quad (324)$$

e) La al doilea punct de echivalență se calculează $[\text{H}_3\text{O}^+]$ pentru sarea BX_2 cu hidroliză acidă.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{BX}_2}}{K_{b_2}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C \cdot V_0}{K_{b_2} (V_0 + V_1)}} \quad (325)$$

$$C_{\text{BX}_2} = \frac{C \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

f)- După al doilea punct de echivalență există un exces de acid tare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C \cdot \frac{X - 200}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (326)$$

Piperazina ($K_{b_1} = 6,4 \cdot 10^{-5}$ și $K_{b_2} = 3,7 \cdot 10^{-9}$) poate fi titrată în cele două trepte. Rezultatele calculelor sunt prezentate în tab.32, iar fig. 41 reprezintă curba de titrare a piperazinei cu acid clorhidric.

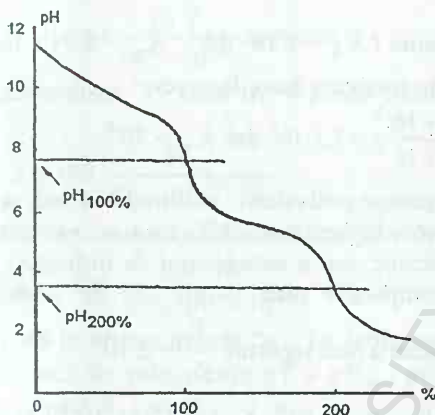


Fig. 41. Curba de titrare a piperazinei cu HCl în concentrație 10^{-1} M

6.5.4.2. Titarea polibazei $B(OH)_n$

6.5.4.2.1. Formule generalizate pentru curba de titrare.

Pentru o polibază $B(OH)_n$ caracterizată prin constantele de disociere bazică în trepte: $K_{b_1}, K_{b_2}, \dots, K_{b_n}$; toate formulele de la $B(OH)_2$ pot fi generalizate (așa cum s-a făcut la acizii poliprotici slabi).

- Astfel la neutralizarea într-o treaptă intermediară "i" la punctul de echivalență "i":

$$[OH^-]_i = \sqrt{K_{b_i} \cdot K_{b_{i+1}}}$$

Pentru o polibază la neutralizarea într-o treaptă intermediară raportul trebuie să îndeplinească condiția $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geq 10^4$, deoarece numai în

acest caz titrarea va fi suficient de exactă și de precisă. Se vor folosi soluții de comparație și numai când acest raport are valori mari $10^6 - 10^7$ se va putea titra fără ajutorul acestor soluții. Pentru alegerea indicatorului trebuie să se calculeze $pH_{(100-\epsilon)\%}$ și $pH_{(100+\epsilon)\%}$. Există baze slabe pentru

care $\frac{K_i}{K_{i+1}} < 10^4$ deci nu se pot titra la o treaptă intermediară, dar având

$K_{an} > 10^{-9}$ se pot titra în ultima treaptă.

- Pentru neutralizarea în ultima treaptă "n" la punctul de echivalență:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{BX_n}}{K_{b_n}}}$$

Etilendiamina ($K_{b_1} = 2,88 \cdot 10^{-5}$; $K_{b_2} = 8,71 \cdot 10^{-8}$) se poate titra suficient de exact în treapta a doua deoarece:

$$\frac{K_{b_1}}{K_{b_2}} = \frac{2,89 \cdot 10^{-5}}{8,71 \cdot 10^{-8}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ dar } K_{b_2} > 10^{-9}$$

Bazele organice polivalente insolubile în apă se dizolvă într-un exces de soluție standardizată de HCl, care se va rețitru cu NaOH în prezența unui indicator, sau a amestecului de indicatori, sau cu ajutorul unei soluții de comparație până la pH -ul de neutralizare a treptei intermediare "i", pentru care raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geq 10^4$.

Chinina ($K_{b_1} = 1 \cdot 10^{-9}$; $K_{b_2} = 1,35 \cdot 10^{-10}$) se va putea doza în acest mod. Excesul de HCl se va neutraliza cu NaOH la:

$$[OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,35 \cdot 10^{-10}} = 1,16 \cdot 10^{-8} \quad pOH = 7,93 \text{ și } pH = 6,07$$

Se poate utiliza indicatorul roșu de clorfenol (5,4 – 6,8) la portocaliu și cu ajutorul unei soluții de comparație.

Chinina nu se va putea neutraliza până la sarea neutră când:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,35 \cdot 10^{-10}}} = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ și } pH = 2,72$$

Deoarece $K_{b_2} < 10^{-9}$, este o bază foarte slabă, sarea sa neutră are o hidroliză puternic acidă. În acest caz excesul de acid nu se va putea neutraliza suficient de exact $pH = 2,72$ deoarece variația pH-ului în jurul acestui punct de echivalență este prea mică.

6.5.4.2.2. Eroarea de titrare

Formulele de calcul pentru eroarea de titrare în cazul bazelor polivalente funcție de modul în care virează indicatorul se pot deduce pe baza aceluiași considerente de la titrarea acizilor polivalenți slabi cu baze tari. Curbele de titrare au alura inversă. Formulele de calcul pentru erorile de titrare sunt similare numai că se înlocuiește 10^{-pT} cu $10^{-(14-pT)}$ și invers:

-Pentru a titra baza $B(OH)_n$ cu acidul tare, într-o treaptă intermediară "i" iar indicatorul are $pT > pH_{\alpha(1)}$.

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-(14-pT)}}{K_{b_i} + 10^{-(14-pT)}} \quad (327)$$

De exemplu chinina discutată anterior, pentru un indicator $pT = 6,5$ ($pH_{\alpha(1)} = 6,07$) va fi titrată cu o eroare:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-7,5}}{10^{-6} + 10^{-7,5}} = -3,07\%$$

-Pentru treapta intermediară "i" când $pT < pH_{\alpha(i)}$ eroare de titrare este pozitivă.

$$E.T. = 100 \cdot \frac{K_{i+1}}{K_{i+1} + 10^{-(14-pT)}} \quad (328)$$

Astfel aceeași titrare în prezența indicatorului cu $pT = 5,5$.

$$E.T. = -100 \cdot \frac{1,35 \cdot 10^{-10}}{1,35 \cdot 10^{-10} + 10^{-8,5}} = +4,1\%$$

-Dacă se titrează până la ultima treaptă "n", iar indicatorul virează puțin înainte de ultimul punct de echivalență $pT > pH_{\alpha(n)}$ este valabilă prima formulă dar se înlocuiește K_b cu K_a .

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-(14-pT)}}{K_{b_n} + 10^{-(14-pT)}} \quad (329)$$

De exemplu pentru etilendiamină 10^{-1} M ($pH_{\alpha(2)} = 4,29$) cu un indicator cu $pT = 4,5$ ($V_0 = 30$ ml și $V_2 = 130$ ml).

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-9,5}}{8,71 \cdot 10^{-8} + 10^{-9,5}} = -0,39\%$$

-Dacă indicatorul are $pT < pH_{\alpha(n)}$ va exista un exces de acid; formula este identică cu cea dedusă pentru baza BOH când $pT < pH_e$, înlocuindu-se C_{BOH} cu $C_{B(OH)_n}$.

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_0 \cdot C_{B(OH)_n}} \quad (330)$$

Pentru etilendiamină dacă $pT = 3,8$:

$$E.T. = 100 \cdot \frac{130 \cdot 10^{-3,8}}{30 \cdot 10^{-1}} = 0,67\%$$

6.5.5.TITRAREA UNUI ACID SLAB CU O BAZĂ SLABĂ

Problema titrării unui asemenea sistem se pune atunci când un acid slab se găsește în prezența sării unei baze slabe cu un acid tare (de exemplu acid acetic și clorură de amoniu) când nu se poate titra cu soluție de NaOH deoarece are loc reacția de deplasare a bazei slabe de către baza tare. Alegerea titrantului trebuie să îndeplinească condiția (257).

6.5.5.1. Curba de titrare

Reacția de titrare este:



însoțită de disocierea apei:



a) Înainte de a începe titrarea în soluție se află acidul slab HA caracterizat prin K_a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_{\text{HA}} \cdot K_a}$$

b) Înainte de punctul de echivalență în soluție există acid netitrat și sarea formată. Bilanțul sarcinilor aplicat echilibrului inițial va fi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HB}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (331)$$

Valorile corespunzătoare pentru fiecare termen se înlocuiesc și apoi se ajunge la relația finală pentru $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{HB}^+] = C_B \cdot \frac{V_1}{V_0 + V_1}, \text{ deoarece rezultă din baza adăugată,}$$

iar $[\text{OH}^-]$ se obține din K_w .

$[\text{A}^-]$ se calculează din cantitatea inițială de acid care se compune din $[\text{HA}]$ rămas netitrat și $[\text{A}^-]$ formată în urma titrării:

$$\frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$[\text{HA}]$ se poate obține din K_a :

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{K_a} \quad \text{și} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \cdot \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Valorile obținute se aplică în relația (331) și rezultă:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{C_B \cdot V_1}{V_0 + V_1} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \cdot \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Ținând cont de $X = \frac{C_B \cdot V_1}{C_{\text{HA}} \cdot V_0} \cdot 100$ relația de mai sus devine:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

care prelucrată devine o ecuația de gradul al treilea, cu ajutorul căreia se calculează exact $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_a - [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \left(K_w + K_a \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \right) - K_w K_a = 0$$

Relația rezultată se poate simplifica, deoarece ultimul termen și K_w din paranteză având valori foarte mici în raport cu ceilalți se pot neglija și se obține:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot K_a - \frac{K_a \cdot C_{\text{HA}} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \cdot \frac{100 - X}{100} = 0 \quad (332)$$

Când C_{HA} și K_a sunt suficient de mari se poate accepta că $[H_3O^+]$ provine din HA echilibrul inițial fiind deplasat puternic către dreapta, încât $[H_3O^+]$ rezultă din acidul HA și înainte de punctul de echivalență se aplică relația simplificată:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{100 - X}{X}$$

c) Foarte aproape înainte de punctul de echivalență $[HA]$ este mică și atunci se aplică pentru $[H_3O^+]$ relația (232).

d) La punctul de echivalență în soluție se găsește numai sarea provenită de la un acid slab cu o bază slabă:

$$[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$$

e) După punctul de echivalență, se adaugă un exces de bază slabă, care determină $[OH^-]$ și care se calculează funcție de volumul soluțiilor partenerilor de reacție și concentrațiile lor:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot \frac{C_b \cdot V_1 - C_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_1}}$$

care în termeni de procente titrate devine:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{C_{HA} \cdot V_0}{V_0 + V_1}}$$

și în consecință:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{\sqrt{C_{HA} \cdot K_b \cdot \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}}} \quad (333)$$

Datele experimentale arată că la titrarea unui acid slab cu o bază slabă saltul pH-ului în jurul punctului de echivalență este foarte mic. Astfel pentru CH_3COOH titrat cu NH_4OH , pH-ul la echivalență este 7 iar $\Delta pH = 0,68$ pentru $\pm 1\%$ și $\Delta pH = 0,06$ pentru $\pm 0,1\%$.

La titrarea acidului acetic $K_a = 10^{-4.8}$ cu soluție de amoniac $K_b = 10^{-9.2}$ condiția (257).

$$pK_{a_2} - pK_{a_1} = 9,2 - 4,8 = 4,4$$

Pentru sistemul discutat condiția transformării cantitative nu se mai respectă. Diferența 4,4, arată o transformare doar de 99% în loc de 99,9%. Acest fapt va fi confirmat de calculul erorilor de titrare pentru un astfel de sistem.

La neutralizarea acidului cianhidric cu $K_a = 10^{-9.1}$ cu soluție de amoniac $K_b = 10^{-9.2}$ când:

$$pK_{a_2} - pK_{a_1} = 9,2 - 9,1 = 0,1$$

De fapt reacția de titrare nu este realizabilă practic.

Cu cât participanții la reacție au constantele de disociere mai mari, cu atât ΔpH va fi mai mare.

Titarea nu este influențată sensibil de concentrație. În general la titrarea acizilor slabi cu baze slabe și invers, deoarece variația pH-ului în jurul punctului de echivalență este mică se va folosi un indicator mixt cu pH-ul de schimbare a culorii în apropierea pH-ului de echivalență, sau cu ajutorul soluțiilor de comparație.

Aspectul curbelor de titrare pentru acizi slabi cu diverse constante de aciditate este redat în fig. 42.

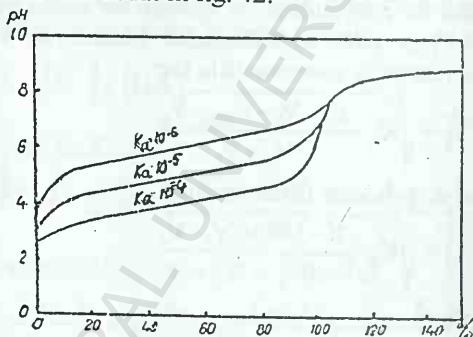


Fig 42 Curbele de titrare ale unor acizi slabi 10^{-1} M cu o bază slabă $K_b = 10^{-5}$.

6.5.5.2. Eroarea de titrare

a) Indicatorul își schimbă culoarea la un pH mai mic decât pH-ul de echivalență $pT < pH_e$ atunci în soluție a rămas acid HA netitrat în prezența sării BA, astfel încât:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{de unde} \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{K_a}$$

Dacă acidul se găsea inițial în concentrație C_{HA} , în volumul V_1 , iar la sfârșitul titrării volumul este V_2 se obține:

$$\frac{\frac{[HA]}{C_{HA} \cdot V_1} \cdot V_2}{[HA]} = \frac{10^{-pT}}{K_a} = \frac{x}{\frac{C_{HA} \cdot V_1}{V_2} - x}$$

unde x reprezintă $[HA]$ și deci:

$$x = \frac{C_{HA} \cdot V_1 \cdot 10^{-pT}}{V_2 (K_a + 10^{-pT})}$$

iar în volumul V_2 se găsesc $\frac{C_{HA} \cdot V_1 \cdot 10^{-pT}}{1000(K_a + 10^{-pT})}$ moli HA, care se raportează la cantitatea de HA exprimată în moli existentă la începutul titrării în soluție:

$$\begin{array}{l} \frac{C_{HA} \cdot V_1}{1000} \dots\dots\dots \frac{C_{HA} \cdot V_1 \cdot 10^{-pT}}{1000(K_a + 10^{-pT})} \\ 100 \dots\dots\dots \text{E.T.} \end{array}$$

$$\text{E.T.} = -100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \quad (334)$$

De exemplu la titrarea acidului acetic ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) cu hidroxid de amoniu, dacă $C = 10^{-1}M$, $V_1 = 50$ mL, $pT = 6,5$ ($pH_e \approx 7$) eroarea de titrare va fi:

$$\text{E.T.} = -100 \frac{10^{-6,5}}{1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = -1,78\%$$

b) Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență $pT > pH_e$, există un exces de bază slabă BOH, care se va calcula ținând cont de:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \text{ respectiv } \frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b}$$

și urmând același raționament ca pentru cazul a se va obține pentru eroarea de titrare formula

$$\text{E.T.} = +100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \quad (335)$$

Pentru exemplu (de la punctul a) pentru un indicator cu $pT = 7,5$:

$$\text{E.T.} = 100 \frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = 1,74\%$$

6.5.6. TITRAREA BAZELOR SLABE CU ACIZI SLABI.

6.5.6.1. Curba de titrare.

Toate considerentele și simplificările de la titrarea acizilor slabi cu baze slabe sunt valabile și în cazul titrării unei baze slabe cu acid slab. În formule în loc de $[H_3O^+]$ se va introduce $[OH^-]$ și invers, iar curba de titrare evident va avea alura inversă.

Acest tip de titrare se utilizează când baza slabă se găsește în prezența unei sări provenite dintr-un acid slab cu o bază tare (de exemplu hidroxid de amoniu și acetat de sodiu) când nu se poate titra cu un acid tare deoarece acesta ar deplasa acidul slab din sarea sa.

Alegerea titrantului adecvat titratului se va verifica conform condiției transformării cantitative.

6.5.6.2. Eroarea de titrare la titrarea bazelor slabe cu acizi slabi.

Calculul este asemănător cu titrarea acizilor slabi cu baze slabe, dar se ține cont doar de faptul că alura curbei este inversă.

a) Indicatorul are $pT > pH$ -ul de echivalență înseamnă că rămâne o mică cantitate de bază BOH neitrată în prezența sării BA formate.

$$E.T. = -100 \cdot \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \quad (336)$$

b) Indicatorul are $pT < pH$ -ul de echivalență înseamnă un mic exces de acid slab.

$$E.T. = 100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \quad (337)$$

De exemplu la titrarea hidroxidului de amoniu ($K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$) cu acidul acetic se folosește un indicator cu $pT = 7,5$.

$$E.T. = -100 \frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = 1,74\%$$

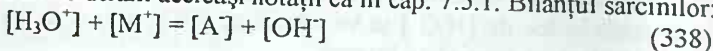
iar dacă indicatorul are $pT = 6,5$

$$E.T. = 100 \frac{10^{6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = +1,78\%$$

6.6. CALCUL TABELAR AL CURBELOR DE TITRARE ACIDO-BAZICE

Cu ajutorul programului Excel pe calculator se poate obține un tabel ("spreadsheet") care utilizează o serie de ecuații deduse pentru x (fracția titrată) și care ulterior permit calcularea curbei de titrare pentru diverse sisteme acid-bază. Se introduc valori de pH ca date de intrare "input" și prin "spreadsheet" se calculează volumele de bază (date de ieșire "output") necesare de a genera pH-ul.

Pentru început ca exemplu se va lua titrarea unui acid slab cu o bază tare. Considerăm aceleași notații ca în cap. 7.5.1. Bilanțul sarcinilor:



iar concentrația lui M^+ este:

$$[M^+] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1}$$

din cauză că intervine diluția pe parcursul titrării; similar concentrația acidului slab este:

$$C_{IIA} = [HA] + [A^-] = \frac{C_{IIA} \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

Se poate calcula $[A^-]$ funcție de fracția acidului în forma A^- prin intermediul α_{II}^0 :

$$\alpha_{II}^0 = \frac{[A^-]}{C_{IIA}}$$

$$[A^-] = \alpha_{II}^0 \cdot C_{IIA} = \frac{\alpha_{II}^0 \cdot C_{IIA} \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

Din constanta de aciditate K_a rezultă:

$$\alpha_{II}^0 = \frac{K_a}{([H_3O^+] + K_a)}$$

Se înlocuiesc valorile lui $[M^+]$ și $[A^-]$ în (338) și se obține:

$$[H_3O^+] + \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = \frac{\alpha_{II}^0 \cdot C_{IIA} \cdot V_0}{V_0 + V_1} + [OH^-]$$

care după rearanjarea termenilor conduce la fracția titrată pentru acidul slab cu o bază tare (x):

$$x = \frac{C_{MOH} \cdot V_2}{C_{IIA} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{II}^0 \cdot [H_3O^+] - [OH^-]}{1 + \frac{C_{IIA}}{C_{MOH}} \cdot \frac{[H_3O^+] - [OH^-]}{[H_3O^+] + [OH^-]}} \quad (339)$$

Ecuția (339) este utilă deoarece raportează volumul de titrant V_1 la pH și la o serie de constante. Volumul de titrant este dependent de x .

x	Volumul de bază
0,5	$V_1 = \frac{1}{2} V_e$
1	$V_1 = V_e$
2	$V_1 = 2V_e$

Când $x = 1$ volumul de bază adăugat $V_1 = V_e$. Curba de titrare pentru un acid slab, acidul 2-(N – morfolino) etansulfonic (MES) cu $pK_a = 6,15$ este ilustrată în fig. 43, iar rezultatele calculelor în tabelul 33 pentru diferite etape ale titrării volumul la echivalență este $V_e = 10\text{ml}$.



Tabelul 33. Calcule pentru curba de titrare a 50 ml MES 0,02 M cu NaOH 0,1M.

ml. bază adăugată (V_1)	pH	ml. bază adăugată (V_1)	pH
a 0,00	3,93	b 9,50	7,43
b 0,50	4,87	9,90	8,15
1,00	5,20	10,00	9,18
2,00	5,55	10,10	10,22
3,00	5,78	c 10,50	10,91
4,00	5,97	d 11,00	11,21
5,00	6,15	12,00	11,50
6,00	6,33	13,00	11,67
7,00	6,52	14,00	11,79
8,00	6,75	15,00	11,88
9,00	7,10	16,00	11,95

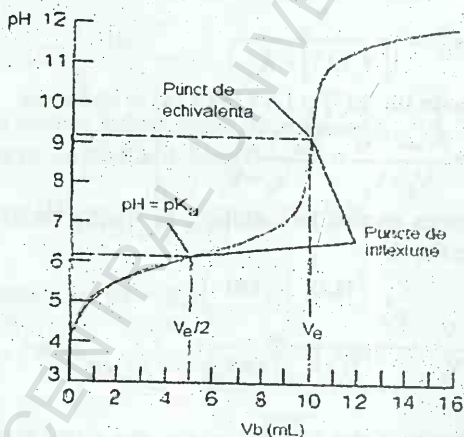


Fig.43. Curba de titrare calculată pentru reacția a 50 mL MES 0,02 M cu NaOH 0,1M.

În ecuația (339) s-au introdus valorile:

$$C_{\text{MOH}} = 0,1$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$C_{\text{HA}} = 0,02$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$V_0 = 50$$

$$K_a = 7,08 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha_{\text{H}}^0 = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$K_w = 10^{-14}$$

pH este “input”

$$V_1 = \frac{x \cdot C_{\text{HIA}} \cdot V_0}{C_{\text{MOH}}} \text{ este "output"}$$

“Spreadsheet” este ilustrat în fig. 44 și se observă că “input” este pH-ul în coloana B și “output” este V_1 în coloana G. Din pH valorile lui $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ și α_{H^+} se calculează în coloanele C, D și E. Ecuația (339) este utilizată în coloana F pentru a obține fracția titrată x , iar cu această valoare se calculează volumul de titrant V_1 în coloana G.

Valorile de pH introduse pentru a aprecia începutul titrării trebuie să conducă la $V_1 = 0$. Dacă valoarea lui V_1 este negativă (ca în cazul primei valori din fig. 44), pH-ul nu este corespunzător și se fac mai multe încercări. Valorile de pH introduse trebuie să fie foarte multe încât să “genereze o curbă de titrare continuă. Acest “spreadsheet” reproduce datele tabelului 32 fără aproximări, doar neglijând coeficienții de activitate

	A	B	C	D	E	F	G
1	C_{MOH}	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{OH}^-]$	α	x	$V_1(\text{mL})$
2	0.1	3.00	1.00E-03	1.00E-11	7.075E-04	-4.880E-02	-0.488
3	C_{HIA}	3.93	1.17E-04	8.51E-11	5.990E-03	1.153E-04	0.001
4	0.02	4.00	1.00E-04	1.00E-10	7.030E-03	2.028E-03	0.020
5	$V_0 =$	5.00	1.00E-05	1.00E-09	6.612E-02	6.561E-02	0.656
6	50	6.15	7.08E-07	1.41E-08	5.000E-01	5.000E-01	5.000
7	$K_a =$	7.00	1.00E-07	1.00E-07	8.762E-01	8.762E-01	8.762
8	7.08E-7	8.00	1.00E-08	1.00E-06	9.861E-01	9.861E-01	9.861
9	$K_w =$	9.18	6.61E-10	1.51E-05	9.991E-01	1.000E+00	10.000
10	1.E-14	10.00	1.00E-11	1.00E-04	9.999E-01	1.006E+00	10.059
11		11.00	1.00E-11	1.00E-03	1.000E+00	1.061E+00	10.606
12		12.00	1.00E-12	1.00E-02	1.000E+00	1.667E+00	16.667
13							
14	$C2=10^{\wedge}B2$						
15	$D2=\$A\$10/C2$						
16	$E2=\$A\$8(C2+\$A\$8$						
17	$F2=(E2-(C2-D2)/\$A\$4)/((1+(C2-D2)/\$A\$2) \text{Ecuația 339})$						
18	$G2=F2*\$A\$4*\$A\$6/\$A\$2$						

Fig. 44. “Spreadsheet” care utilizează ecuația 339 pentru a calcula curba de titrare a MES cu NaOH în condiții menționate.

După această exemplificare în continuare se va prezenta modul în care se poate calcula X pentru diversele tipuri de titrări acido-bazice studiate.

-Titrare a unui acid tare (HX) cu o bază tare (MOH)

$$x = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_1}{C_{\text{HX}} \cdot V_0} = \frac{1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{HX}}}}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{MOH}}}} \quad (340)$$

- Titrare a unei baze tari (MOH) cu un acid tare (HX)

$$x = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{MOH}} \cdot V_0} = \frac{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{MOH}}}}{1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{HX}}}} \quad (341)$$

- Titrare a unui acid slab monoprotic (HA) cu o bază tare (MOH)

$$x = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_1}{C_{\text{HX}} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{\text{H}}^0 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{HA}}}}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{MOH}}}}$$

-Titrare a unei monobaze slabe (B) cu un acid tare (HX)

$$x = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{B}} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{\text{H}}^1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{B}}}}{1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{HX}}}} \quad (342)$$

α_{H}^1 se referă la BH^+ , iar în calculul lui α intervine constanta de disociere acidă a lui BH^+ , $K_{\text{a}} = K_{\text{w}}/K_{\text{b}}$.

- Titrare a unui acid slab diprotic (H_2A) cu o bază tare MOH până la A^{2-} .

$$x = \frac{C_{\text{MOH}} \cdot V_1}{C_{\text{H}_2\text{A}} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{\text{H}}^1 + 2\alpha_{\text{H}}^0 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{H}_2\text{A}}}}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{MOH}}}} \quad (343)$$

-Titrare a unei dibaze slabe (B) cu un acid tare (HX) până la BH_2^{2+} .

$$x = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{C_{\text{B}} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{\text{H}}^1 + 2\alpha_{\text{H}}^2 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{B}}}}{1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{C_{\text{HX}}}} \quad (344)$$

α_{II}^1 se referă la specia BH^+ , iar α_{II}^2 , BH_2^{2+} a căror constante de disociere acidă sunt: $K_1 = K_w/K_{b_1}$ respectiv $K_2 = K_w/K_{b_2}$.

-Titrare a unui acid slab triprotic (H_3A) cu o bază tare (MOH) până la A^{3-} :

$$x = \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{C_{H_3A} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{II}^2 + 2\alpha_{II}^1 + 3\alpha_{II}^0 + \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{H_3A}}}{1 + \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{MOH}}} \quad (345)$$

-Titrare a unei baze slabe trivalente (B) cu un acid tare (HX) până la BH_3^{3+} .

$$x = \frac{C_{HX} \cdot V_1}{C_B \cdot V_0} = \frac{\alpha_{II}^1 + 2\alpha_{II}^2 + 3\alpha_{II}^3 + \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_B}}{1 - \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{HX}}} \quad (346)$$

α_{II}^1 se referă la specia BH^+ , α_{II}^2 la BH_2^{2+} și α_{II}^3 la BH_3^{3+} iar constantele de disociere sunt: $K_1 = K_w/K_{b_3}$; $K_2 = K_w/K_{b_2}$; $K_3 = K_w/K_{b_1}$

-Titrare a unui acid slab monoprotic (HA) cu o bază slabă (B).

$$x = \frac{C_B \cdot V_1}{C_{HA} \cdot V_0} = \frac{\alpha_{II}^0 - \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{HA}}}{\alpha_{II}^1 + \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_B}} \quad (347)$$

-Titrare a unei monobaze slabe (B) cu un acid slab (HA).

$$x = \frac{C_{HA} \cdot V_1}{C_B \cdot V_0} = \frac{\alpha_{II}^1 + \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_B}}{\alpha_{II}^0 - \frac{[H_3O^+][OH^-]}{C_{HA}}} \quad (348)$$

unde α_{II}^1 se referă la specia BH^+ iar α_{II}^0 la A^- . Pentru a calcula α corespunzător diverselor specii vezi cap.5.5. Practic se va utiliza ecuația dedusă pentru x corespunzătoare unui sistem analizat în calculul curbei de titrare. Se introduc valorile de pH ca "input" iar tabelul ("spreadsheet") furnizează volumul de bază necesar pentru a genera acest pH. Aceasta reprezintă o modalitate rapidă de calcul pentru orice curbă de titrare studiată.

6.7. CURBELE DE TITRARE ALE AMESTECURILOR DE ACIZI SAU BAZE.

6.7.1. AMESTECURI DE ACIZI

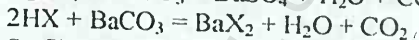
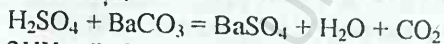
6.7.1.1. Acizi tari în amestec.

Acizii tari fiind total disociați, atunci când sunt într-un amestec și se titrează cu o bază, se titrează aciditatea totală.

Într-un amestec de doi acizi tari este necesară fie îndepărtarea unuia, sau dozarea printr-o metodă aparte a unui component, urmând să se titreze celălalt, sau după titrarea sumei lor și prin diferență să se calculeze al doilea component.

De exemplu într-un amestec de H_2SO_4 și HCl sau H_2SO_4 și HNO_3 pe o probă se va doza gravimetric H_2SO_4 prin precipitare ca BaSO_4 , iar pe o probă paralelă cu prima se titrează cu hidroxid suma celor doi acizi. În amestecul H_2SO_4 , HCl , HNO_3 se dozează gravimetric H_2SO_4 cu BaCl_2 , HCl cu AgNO_3 iar pe o altă probă se titrează aciditatea totală, prin diferență se află HNO_3 .

Amestecul $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HX}$ ($\text{X}^- = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \dots$) se poate analiza astfel: pe o probă se determină cu NaOH suma ambilor acizi, apoi o altă probă se tratează cu o suspensie apoasă de BaCO_3 , când au loc următoarele reacții:



Se filtrează, se spală precipitatul de BaSO_4 și excesul de BaCO_3 . În filtrat se determină apoi iodometric Ba^{2+} . Se calculează consumul de NaOH corespunzător acidului HX (2HX pentru 1Ba^{2+}), care se scade din consumul total de NaOH . Se află astfel cantitatea de H_2SO_4 din proba luată în lucru.

6.7.1.2. Acizi tari în amestec cu acizi slabi.

Amestecul conține acidul tare care este total disociat și acidul slab parțial disociat ($\text{HX} + \text{HA}$). Se poate prevedea că, în cazul în care acidul tare este suficient de concentrat în raport cu HA , iar acidul slab are o constantă de disociere mică (sau chiar medie) disocierea acidului slab va fi suficient de mică, încât acidul tare să poată fi titrat cu o eroare acceptabilă până la primul punctul de echivalență.

Pentru obținerea curbei de titrare pentru un amestec $\text{HX} + \text{HA}$ (când $C_{\text{HX}} > 10^{-3}$, $K_a < 10^{-5}$, sau în alte cazuri când disocierea lui HA nu introduce o eroare semnificativă) este suficient să legăm grafic curbele de titrare ale celor doi acizi (cu linie punctată curba de titrare a HX și linie plină a lui HA) (fig. 45). Adăugând treptat titrantul MOH într-o soluție ce conține cei doi acizi mai întâi se neutralizează acidul tare (puternic

disociat). Acidul slab începe să se neutralizeze numai după ce soluția are pH-ul dat numai de prezența acidului slab.

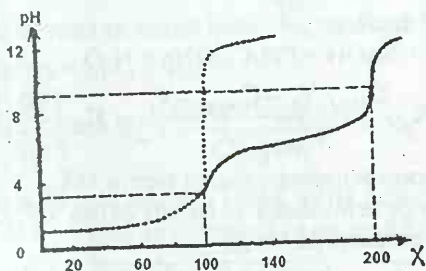


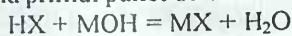
Fig. 45. Curba de titrare a unui amestec de acid tare HX ($C_{HX} = 10^{-1} N$) și un acid slab HA ($C_{HA} = 10^{-1}$ și $K_a = 10^{-5}$).

De exemplu analiza unui amestec HCl + CH₃COOH cunoscând că: $C_{HCl} = C_{CH_3COOH} = 10^{-1} N$, $K_a = 10^{-5}$, $C_{NaOH} = 10^{-1}$, $V_0 = 100$ mL.

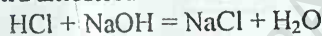
a) Înainte de a începe titrarea datorită prezenței acidului tare disocierea acidului slab este retrogradată încât:

$$[H_3O^+] = C_{HX}. [H_3O^+] = C_{HCl} = 10^{-1}, \text{ pH} = 1$$

b) Până la primul punct de echivalență are loc reacția generală de titrare,



iar pentru amestecul analizat:



$$[H_3O^+] = \frac{C_{HX} \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{HX} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

c) La primul punct de echivalență (100% MOH adăugat) - Teoretic HX se titrează până la pH = 7, dar practic până când începe neutralizarea acidului slab HA. Acesta începe să se neutralizeze la un pH dat, numai de prezența lui HA în soluție. Astfel, pentru acidul acetic:

$$[H_3O^+]_1 = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} = \sqrt{10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 7,07 \cdot 10^{-4}; \text{ pH} = 3,15$$

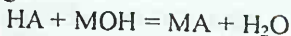
Până la pH=3 se neutralizează HCl, iar de la acest pH, CH₃COOH. Deci nu este terminată titrarea acidului tare (HCl are $pH_e = 7$) când începe să se titreze acidului slab. Acidul slab se titrează cu o eroare (+), iar acidul tare cu o eroare (-). Eroarea cu atât mai mică cu cât C_{HA} și K_a sunt mai mici.

$$10^{-1} N \dots\dots\dots 100\%$$

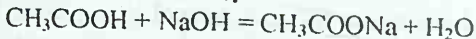
$$10^{-3} N \dots\dots\dots ET$$

$$E.T. = -1\%$$

d) După primul punct de echivalență se titrează acidul slab conform reacției generale:



iar pentru amestecul analizat:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}} \cdot V_0 - C_{\text{MOH}} \cdot V_1}{C_{\text{MOH}} \cdot V_1} = K_a \cdot \frac{100 - X'}{X'}$$

V_1' și X' sunt cele corespunzătoare numai pentru HA.

e) La al doilea punct de echivalență în soluție există CH_3COONa care va determina pH-ul, în prezență de NaCl:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-5} \cdot (100 + 200)}{10^{-1} \cdot 100}} = 2,3 \cdot 10^{-9}; \text{pH} = 8,63$$

f) După al doilea punct de echivalență există un exces de bază:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{HA}} \cdot \frac{X - 200}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

Practic se lucrează conform unei variante pe două probe paralele

a) Pe o probă se efectuează titrarea în prezența metil – oranjului, iar volumul de NaOH consumat se notează cu n_1 și corespunde titrării HCl.

b) Pe o probă paralelă în prezență de fenolftaleină se titrează suma HCl + CH_3COOH iar volumul de hidroxid corespunzător lui HA va fi $n_2 - n_1$.

6.7.1.3. Acizi slabi în amestec

6.7.1.3.1. Acizii slabi în concentrații egale.

Dacă se consideră doi acizi slabi HA_1 și HA_2 în concentrații egale prezenți într-un amestec, primul fiind mai tare decât al doilea, se neutralizează în proporție mai mare primul acid. Pentru ca amestecul să se poată titra, trebuiesc îndeplinite condițiile:

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geq 10^4; \quad K_{a_2} > 10^{-9}$$

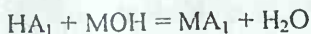
Dacă constantele sunt foarte apropiate nu se poate face diferențierea între cei doi. Considerăm acizii cu $C_{\text{HA}_1} = C_{\text{HA}_2} = C$ și constantele de aciditate corespunzătoare: K_{a_1} și K_{a_2} .

a) Înainte de a începe titrarea soluția conține amestecul $\text{HA}_1 + \text{HA}_2$:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}_1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}_2} = \\ &= \sqrt{K_{a_1} \cdot C_{\text{HA}_1}} + \sqrt{K_{a_2} \cdot C_{\text{HA}_2}} = \sqrt{K_{a_1} \cdot C_{\text{HA}_1}} \end{aligned}$$

Termenul al doilea se neglijează deoarece $K_{a_1} \gg K_{a_2}$.

b) Până la primul punct de echivalență se neutralizează mai întâi HA_1 datorită diferențelor mari ce există între K_{a_1} și K_{a_2} :

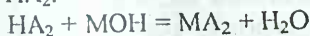


$$[H_3O^+] = K_{a_1} \cdot \frac{[HA_1]_{r.n.}}{[A_1^-]_f} = K_{a_1} \cdot \frac{C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{C_{MOH} \cdot V_1} = K_{a_1} \cdot \frac{100 - X}{X}$$

c) La primul punct de echivalență (100% MOH adăugat) amestecul celor doi componenți $MA_1 + HA_2$ se comportă ca un amfolit:

$$[H_3O^+]_1 = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

d) După primul punct de echivalență are loc reacția de titrare a acidului HA_2 .



$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{[HA_2]_{r.n.}}{[MA_2]_f} = K_{a_2} \cdot \frac{[HA_2]_{r.n.}}{[A_2^-]_f} = K_{a_2} \cdot \frac{2C \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1}{V_1 C_{MOH} - C \cdot V_0}$$

$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{200 - X}{X - 100}$$

e) La al doilea punct de echivalență se ține cont de sarea formată MA_2 .

$$[H_3O^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_2}}{C_s}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_2} (V_0 + V_1)}{C_{HA_2} V_0}}$$

f) După al doilea punct de echivalență există un exces de MOH.

$$[OH^-] = \frac{C_{MOH} \cdot V_1 - 2C \cdot V_0}{V_0 + V_1} = C \cdot \frac{X - 200}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

Să considerăm amestecul care conține acid acetic ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) și acid boric. ($K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$) iar $C = 5 \cdot 10^{-2}$ M.

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{5,8 \cdot 10^{-10}} = 3,31 \cdot 10^5 \quad \log \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 5,52$$

$\Delta pH = 1,5$ pentru $e \pm 1\%$

$$[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5,8 \cdot 10^{-10}} = 10^{-7} \quad pH=7$$

$$pH_{99\%} = 7 - \frac{1,5}{2} = 6,25 \quad pH_{101\%} = 7 + \frac{1,5}{2} = 7,75$$

Indicatorul trebuie să-și modifice culoarea între pH 6,25 și 7,75 pentru a nu avea o eroare mai mare de $\pm 1\%$ la titrarea acidului acetic. În continuare acidul boric nu se va putea titra în mod satisfăcător deoarece $K_{a_1} = 5,8 \cdot 10^{-10}$.

6.7.1.3.2. Acizi slabi în concentrații diferite.

În afară de acizii slabi ca atare în concentrații diferite în amestec, din această categorie pot face acizii aminopolicarboxilici (H_nY) care din cauza structurii lor betainice au treapta I și a II-a inegal dissociate (și deci un asemenea acid se poate considera ca un amestec de acizi slabi în concentrații diferite). Cationiții polifuncționali ca de ex. ce conțin grupări $-COOH$ și $-OH$ în proporții diferite se pot considera amestecuri de acizi slabi în concentrații neegale.

Curba de titrare se calculează în mod asemănător cu precedenta cu observația că există deosebire doar, la primul punct de echivalență. Trebuie să cunoaștem pH 100%, pH(100-e%) și pH la (100 + e%), e% = eroarea admisibilă, iar indicatorul la primul punct de echivalență se alege funcție de diferența $pH(100+e\%) - pH(100-e\%) = \Delta pH$. Cu cât ΔpH va fi mai mare cu atât titrarea va fi mai precisă.

$$\text{Dacă } C_{HA_1} \neq C'_{HA_2}, \quad K_{a_1} > K_{a_2}, \quad \frac{[HA_1]}{[HA_2]} = r = \frac{C}{C'}$$

La primul punct de echivalență se vor neutraliza ambii acizi, însă HA_1 în proporție mai mare. Notăm a% - proporția în care s-a format sarea MA_1 iar MA_2 în proporția r (100-a)%.

$$[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{100 - 100r + ar}{ar} \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad (349)$$

Dacă $r = 1$ $[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$ ceea ce corespunde pentru concentrații egale. De exemplu amestecul acid acetic $K_{(1)} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ acid boric $K_{(2)} = 5,8 \cdot 10^{-10}$; $C = 2,5 \cdot 10^{-2} M$.

$$\log \frac{K_{(1)}}{K_{(2)}} = 5,52 \quad \frac{K_{(1)}}{K_{(2)}} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{5,8 \cdot 10^{-10}} = 3,31 \cdot 10^4 \quad r = 10 \quad a = 99,93\%$$

$$[H_3O^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{10^2 - 1000 + 999,3}{999,3} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 5,8 \cdot 10^{-10}} = 3,18 \cdot 10^{-8}$$

$$pH_{100\%} = 7,5$$

Pentru $e \pm 1\%$, $\Delta pH = pH_{101\%} - pH_{99\%} = 8,8 - 6,20 = 2,6$
În continuare titrarea acidului boric este puțin precisă.

6.7.2. TITRAREA AMESTECURILOR DE BAZE.

6.7.2.1. Baze tari în amestec. Se procedează ca și la titrarea amestecurilor de acizi tari, și în acest caz singura posibilitate este de a doza pe rând $n - 1$ cationi și de a titra pe o altă probă cu HCl suma tuturor bazelor. Astfel într-un amestec de NaOH și KOH se va doza pe o probă potasiul, după prealabila neutralizare a soluției cu ajutorul uneia din metodele cunoscute, apoi pe o altă probă se va titra cu HCl suma NaOH și KOH din care scăzând cantitatea de KOH se deduce cantitatea de NaOH. La fel se procedează la amestecul bazelor alcalino-pămâtoase.

6.7.2.2. Baze tari în amestec cu baze slabe.

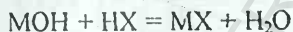
Toate considerațiile expuse la titrarea acizilor tari în amestec cu acizii slabi sunt valabile și la titrarea amestecurilor de baze tari cu baze slabe ($\text{MOH} + \text{BOH}$) cu singura deosebire că se va calcula $[\text{OH}^-]$ respectiv pOH , apoi pH -ul.

Erorile în minus procentuale la titrarea bazei tari de diferite concentrații în amestec cu o bază slabă în concentrație 10^{-1} M, sunt aceleași ca în cazul amestecurilor acid tare și acid slab.

a) Înainte de a începe titrarea concentrația $[\text{OH}^-]$ este dată doar de baza tare total disociată.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{MOH}} ; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{C_{\text{MOH}}}$$

b) Până la primul punct de echivalență are loc reacția de titrare a bazei tari:



Se calculează $[\text{OH}^-]$ ținând cont de baza tare rămasă netitrată.

c) La primul punct de echivalență se titrează aproape toată baza tare (eroare de titrare negativă), teoretic baza tare se titrează până la $\text{pH} = 7$. Concentrația $[\text{OH}^-]$ la primul punct de echivalență este dată doar de baza slabă existentă în soluție.

De exemplu amestecul : $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{OH}$; ($K_b = 10^{-5}$; $C = 10^{-1}$) titrat cu NaOH 0,1 M.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 7,07 \cdot 10^{-4} \quad \text{pOH} = 3,15 \quad \text{pH} = 14 - 3,15 = 10,85$$

$$\text{Deci } [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot C_{\text{BOH}}}}$$

d) După primul punct de echivalență începe titrarea bazei slabe cu acidul tare.

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} = K_b \cdot \frac{[\text{BOH}]_{f,n}}{[\text{B}^+]_f}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{X'}{100 - X'} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{V_1' C_{\text{HX}}}{V_0 C_{\text{BOH}} - V_1' \cdot C_{\text{HX}}}$$

e) La al doilea punct de echivalență :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{K_w C_{\text{BOH}} \cdot V_0}{K_b (V_0 + V_1 + V_1')}} \quad \text{LIBRARY}$$

f) După al doilea punct de echivalență există un exces de acid tare.

6.7.2.3. Bazele slabe în amestec.

6.7.2.3.1. Bazele slabe în concentrații egale.

Toate considerentele de la amestecuri de acizi slabi în concentrații egale sunt valabile, numai că se calculează $[\text{OH}^-]$. Condiții $K_{b_1}/K_{b_2} \geq 10^4$; $K_{b_2} > 10^{-9}$. Menționăm că la primul punct de echivalență

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b_1} \cdot K_{b_2}}$$

De exemplu amestecul NH_4OH + piridină: pentru NH_4OH $K_1 = 1,79 \cdot 10^{-5}$ și pentru piridină (Py) $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-9}$ $C = 10^{-1} \text{ M}$

$$\frac{K_1}{K_2} = 1,28 \cdot 10^4 \quad [\text{OH}^-]_1 = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 1,58 \cdot 10^{-7} \quad \text{pOH} = 6,8;$$

$$\text{pH} = 7,2; \Delta \text{pH} = 0,5$$

$$e \pm 1\%; \text{pH}_{99\%} = 6,95; \text{pH}_{101\%} = 7,45$$

Se recomandă un indicator mixt sau soluție de comparație. Se poate folosi un indicator ce are una din limitele intervalului de viraj cuprinse între 6,95 și 7,45. Piridina se titrează cu precizie mai mică deoarece pentru ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ volumul s-a dublat) $\Delta \text{pH} = 0,32$ pentru $e \pm 1\%$.

6.7.2.3.2. Bazele slabe în concentrații diferite.

Calculul se face la fel ca la amestecul de mai sus, numai că la primul punct de echivalență:

$$[\text{OH}^-]_1 = \sqrt{\frac{100 - 100r + ar}{ar} \cdot K_1 K_2} \quad (350)$$

unde a este gradul de neutralizare în % a bazei mai tari B_1OH la primul punct de echivalență și se poate calcula cu ajutorul unei formule, iar r este raportul concentrației bazei mai tari față de cea mai slabă.

$$a = 100 \left(1 - \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \right) \%$$

La al doilea punct de echivalență : $[H_3O^+]_2 = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_2 \cdot V_0}{K_2 \cdot (V_0 + V_1)}}$

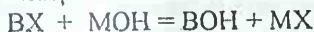
Se menționează că K_1 și K_2 se referă la constantele de bazicitate ale bazei 1 și respectiv 2.

6.8. CURBELE DE TITRARE ALE SĂRURILOR.

6.8.1. TITRAREA SĂRURILOR CU HIDROLIZĂ ACIDĂ CU BAZE TARI.

6.8.1.1. Săruri cu hidroliză acidă care provin de la baze monovalente. slabe (BX).

Reacția de titrare va fi:



respectiv: $B^- + OH^- = BOH$

Aceste săruri pot fi considerate ca acizi slabi a căror constantă de disociere este chiar constanta de hidroliză K_h . Se cunoaște că pentru sarea BX:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}} = \sqrt{K_h \cdot C}$$

iar pentru acidul slab HA: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$ deci $K_a = K_h$

a) Înainte de a începe titrarea în soluție există doar sarea BX :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}} = \sqrt{K_h \cdot C} = \sqrt{K_h \cdot C_{BX}}$$

b) Până la punctul echivalență există BX netitrată și bază slabă rezultată, deci un sistem tampon:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[BOH]_r}{[BX]_{r,n}} = K_b \cdot \frac{C_{MOH} \cdot V_1}{C_{BX} \cdot V_0 - C_{MOH} \cdot V_1} = K_b \cdot \frac{X}{100 - X}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{100 - X}{X} = K_h \cdot \frac{100 - X}{X}$$

Relația este asemănătoare cu cea obținută la titrarea acidului slab HA cu bază tare, în care $K_a = K_h$.

c) La punctul de echivalență în soluție există numai BOH.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B} = \sqrt{K_b \cdot \frac{C_{\text{BX}} \cdot V_0}{V_0 + V_1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b \cdot \frac{C_{\text{BX}} \cdot V_0}{V_0 + V_1}}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_h \cdot C_{\text{BX}} \cdot (V_0 + V_1)}{C_{\text{BX}}}}$$

d) După punctul de echivalență în soluție este un exces de bază tare. Se calculează $[\text{OH}^-]$ și apoi $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Observație:- Pentru calcule riguroase foarte aproape înainte de punctul de echivalență trebuie luată în considerare și disocierea bazei slabe care este în cantitate mare, iar sarea rămasă netitrată este în cantitate mică.

$$[\text{B}^+]_{\text{total}} = [\text{B}^+]_{\text{netitrat}} + [\text{B}^+]_{\text{BOH}} = a + x$$

După punctul de echivalență în imediata apropiere se ține cont de $[\text{OH}^-]$ provenit din disocierea bazei slabe care este în cantitate mare, iar excesul de OH^- este nesemnificativ $[\text{OH}^-]_t = [\text{OH}^-]_{\text{exces}} + [\text{OH}^-]_{\text{BOH}}$.

De exemplu sarea BX cu $K_h = 10^{-5}$ și $C = 10^{-1} \text{ M}$ titrată cu NaOH 0,1M ($V_0 = 100 \text{ ml}$; $K_b = 10^{-9}$) se poate titra deoarece $K_h = 10^{-5}$ considerăm calculele pentru diferite procente de NaOH adăugați:

$$0\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{10^{-9}}} = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3} \quad \text{pH} = 3$$

$$10\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w \cdot 100 - X}{K_b \cdot X} = 10^{-5} \cdot \frac{90}{10} \quad \text{pH} = 4,05$$

$$50\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \quad \text{pH} = 5$$

$$99\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \cdot \frac{1}{99} \approx 10^{-7} \quad \text{pH} = 7$$

$$100\% \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-5} \cdot 200}{10^{-1} \cdot 100}} \quad \text{pH} = 8,85$$

$$101\% \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1} \cdot \frac{1}{100} \cdot \frac{100}{200} \quad \text{pH} = 10,7$$

Din reprezentarea experimentală și calcule se constată următoarele:

- Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență ΔpH va fi cu atât mai mare și deci titrarea va fi mai precisă, cu cât hidroliza sării va fi mai puternică, deci baza care va rezulta va fi mai slabă (fig. 46).

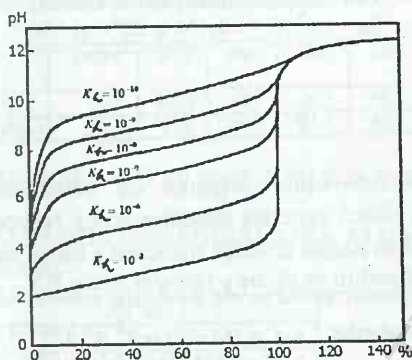


Fig. 46. Curbele de titrare cu NaOH a sărilor cu hidroliză acidă 10^{-1} M.

Saltul de pH în jurul punctului de echivalență va fi atât mai mare ,
cu cât concentrația sării va fi mai mare.

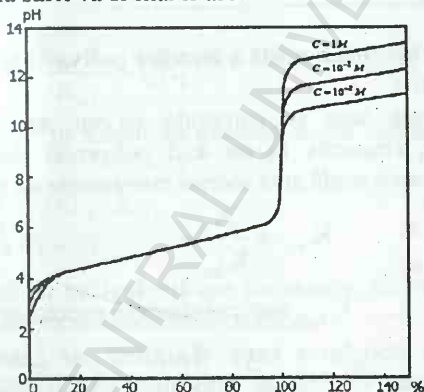


Fig. 47. Curbele de titrare cu NaOH ale unei sări cu hidroliză având $K_h = 10^{-5}$, în concentrațiile diferite.

Alegerea indicatorului. Pentru eroarea admisibilă $e\%$ și calculează ΔpH pentru $\pm 1\%$ sau $\pm 0,1\%$. Indicatorii vor avea intervalul de viraj în mediu bazic.

Pentru $\pm 1\%$, $\Delta pH = pH_{101\%} - pH_{99\%} = 10,7 - 7 = 3,7$, se poate fenolftaleina (8,2–10).

Creșterea temperaturii în general are influență asupra valorilor de pH prin faptul că intensifică hidroliza și mersul valorilor de pH scad odată cu creșterea temperaturii dar în aceeași măsură astfel că ΔpH în jurul punctului de echivalență nu se modifică cu valoarea foarte mult.

Tabelul 34. Valorile pH-ului corespunzătoare titrării sării BX cu $K_h = 10^{-5}$, $C = 10^{-1} M$ la $22^{\circ}C$ și $100^{\circ}C$.

T	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	101,1%	101%
$22^{\circ}C$	3,00	4,05	5,00	5,66	7,00	7,99	8,85	9,71	10,7
$100^{\circ}C$	2,07	2,18	3,13	4,08	5,13	6,12	6,98	7,84	8,87

Folosirea solvenților organici cu constantă dielectrică mică (alcool, acetonă) ridică precizia determinărilor respectiv ridică valoarea lui ΔpH , deoarece în aceste condiții disocierea bazei BOH scade.

Tab. 35. Condiții de titrare a sărurilor de tip BX.

	$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$
În prezența indicatorilor obișnuiți	a) $C = 1M$ până la $K_h = 10^{-8}$	$K_h = 10^{-7}$
	b) $C = 0,1M$ până la $K_h = 10^{-7}$	$K_h = 10^{-6}$
	c) $C = 0,01M$ până la $K_h = 10^{-6}$	$K_h = 10^{-5}$
În prezența amestecurilor de indicatori, soluții de comparație sau solvenți cu ϵ mic (alcool, acetonă)	a) $C = 1 M$ până $K_h = 10^{-10}$	$K_h = 10^{-9}$
	b) $C = 0,1M$ până $K_h = 10^{-9}$	$K_h = 10^{-8}$
	c) $C = 0,01 M$ până la $K_h = 10^{-8}$	$K_h = 10^{-7}$

6.8.1.2. Săruri cu hidroliză acidă a bazelor polivalente slabe (BX_n) cu acizitari.

O asemenea sare se comportă ca un amestec de acizi în concentrații egale, respectiv ca un acid poliprotic slab H_nA ale cărui constante de disociere acidă sunt tocmai constantele de hidroliză:

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_{b_n}} \quad K_{h_2} = \frac{K_w}{K_{b_{n-1}}} \quad \dots \dots \dots K_{b_n} = \frac{K_w}{K_{b_1}}$$

în care K_{b_1} , K_{b_2} K_{b_n} sunt constantele succesive de disociere ale bazei $B(OH)_n$. În concluzie toate formulele de calcul pentru acizii poliprotici slabi sunt valabile cu înlocuirea constantelor de disociere acidă cu cele de hidroliză.

Exemplu- diclorhidratul de piperazină notat prescurtat $(HCl)_2$ piperazină. $K_{b_1} = 6,64 \cdot 10^{-5}$, $K_{a_2} = 3,7 \cdot 10^{-9}$.

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{3,7 \cdot 10^{-9}} \quad K_{h_2} = \frac{K_w}{6,64 \cdot 10^{-5}}$$

- Pentru a se putea titra în prima treaptă când are loc reacția:
 $BX_2 + MOH = B(OH)X + H_2O$

trebuie îndeplinită condiția ca raportul constantelor să fie $\geq 10^4$.

$$\frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = \frac{6,64 \cdot 10^{-5}}{3,7 \cdot 10^{-9}} = 1,79 \cdot 10^4$$

Se constată BX_2 se poate titra în prima treaptă.

- În treapta a doua este necesar ca: $K_{h_2} > 10^{-9}$

$$K_{h_2} = \frac{10^{-14}}{6,64 \cdot 10^{-5}} = \frac{1}{6,64} \cdot 10^{-9} = 1,5 \cdot 10^{-10}$$

Nefiind îndeplinită condiția BX_2 nu poate fi titrat în această treaptă.

6.8.2. TITRAREA SĂRURILOR CU HIDROLIZĂ ALCALINĂ ALE ACIZILOR SLABI.

6.8.2.1. Săruri cu hidroliză alcalină ale acizilor monoprotici slabi MA.

Reacția de titrare va fi:



sau:



Aceste săruri sunt bazele conjugate ale acizilor slabi și deci se comportă ca baze slabe a căror constantă de disociere bazică este tocmai constanta de hidroliză.

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}} = \sqrt{K_h \cdot C} \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

a) Înainte de titrare în soluția de analizat există numai sarea MA pentru care:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C_{MA}}}$$

b) Până la punctul de echivalență are loc reacția de titrare și dacă notăm $C_{MA} = C_A^- = C$ deci există un sistem tampon.

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]_f}{[A^-]_{r.n.}} = K_a \cdot \frac{[HA]_f}{[A^-]_{r.n.}} = K_a \cdot \frac{C_{HX} \cdot V_1}{C \cdot V_0 - C_{HX} \cdot V_1} = K_a \cdot \frac{X}{100 - X}$$

c) La punctul de echivalență în soluție există numai acidul HA pentru care:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} = \sqrt{\frac{K_a \cdot C \cdot V_0}{V_0 + V_1}}$$

d) După punctul de echivalență în soluție există un exces de acid tare.

Observație: În apropierea punctului de echivalență (înainte și după) trebuie să se țină cont de disocierea acidului slab care este în cantitate mare, iar calculele riguroase presupun astfel de calcule.

Pentru exemplificare să considerăm 50 ml dintr-o soluție a unei sări de tip MA $10^{-1} M$ ($K_h = 10^{-5}$, deci $K_a = 10^{-9}$) cu o soluție de HCl 0,1

M pentru următoarele etape ale adăugării de titrant în mL: 0;25; 30; 49,9; 50; 50,1.

a) 0 mL $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-9}}{10^{-1}}} = 10^{-11}$ pH = 11

b) 25 mL HCl $[H_3O^+] = 10^{-9} \cdot \frac{25}{25} = 10^{-9}$ pH = 9

30 mL HCl $[H_3O^+] = 10^{-9} \cdot \frac{30}{20} = 1,5 \cdot 10^{-9}$ pH = 8,82

49,9 mL HCl $[H_3O^+] = 10^{-9} \cdot \frac{49,9}{0,1} = 5 \cdot 10^{-9}$ pH = 8,31

c) 50 mL HCl (la punctul de echivalență)

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-9} \cdot 10^{-1} \cdot 50}{100}} = 7,07 \cdot 10^{-6} \quad pH_e = 5,15$$

d) 50,1 mL HCl $[H_3O^+] = 10^{-1} \cdot \frac{50}{100,1} \cdot \frac{0,1}{100} = 5 \cdot 10^{-5}$ pH = 4,3

Alura curbei obținute va fi asemănătoare celei pentru $C = 10^{-1}$ M din fig.48, iar în general pentru o astfel de titrare se desprind următoarele concluzii:

- Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență Δ pH va fi cu atât mai mare și deci titrarea va fi mai precisă cu cât hidroliza sării va fi mai puternică, respectiv cu cât acidul HA va fi mai slab și concentrația sării va fi mai mare fig.48 și fig. 49.

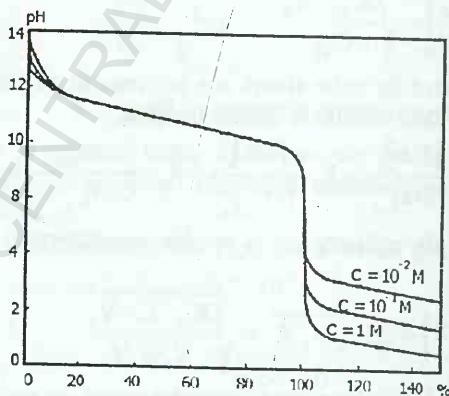


Fig. 48. Curbele de titrare cu HCl ale unei sări cu hidroliză alcalină având $K_h = 10^{-5}$, în concentrație 1M, 10^{-1} M și 10^{-2} M.

- Punctul de echivalență va fi situat în mediu acid, iar indicatorii se aleg adecvat $\pm$ % (tabelul 36)

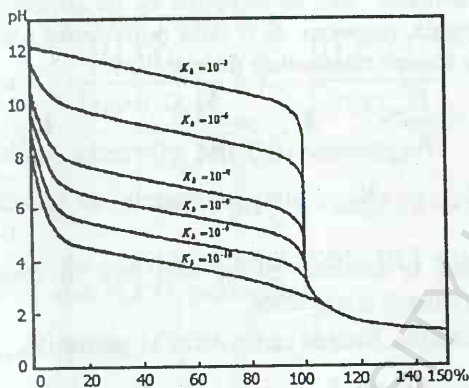


Fig. 49. Curbele de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină în concentrație 10^{-1} M.

Tabelul 36. Condiții de titrare cu HCl a sărurilor de hidroliză alcalină MA.

Modul de indicare	C	Precizia	
		$\pm 1\%$	$\pm 0.1\%$
În prezența indicatorilor obișnuiți	C = 1 M	Până la $K_a = 10^{-8}$	Până la $K_h = 10^{-7}$
	C = 10^{-1} M	Până la $K_a = 10^{-7}$	Până la $K_h = 10^{-6}$
	C = 10^{-2} M	Până la $K_h = 10^{-6}$	Până la $K_h = 10^{-5}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluției de comparație, sau în mediu cu constantă dielectrică mică.	C = 1 M	Până la $K_h = 10^{-10}$	Până la $K_h = 10^{-9}$
	C = 10^{-1} M	Până la $K_h = 10^{-9}$	Până la $K_h = 10^{-8}$
	C = 10^{-2} M	Până la $K_h = 10^{-8}$	Până la $K_h = 10^{-7}$

- Temperatura nu are nici o influență asupra valorilor de pH pe parcursul titrării.

- Folosirea solvenților organici cu constantă dielectrică mică are ca efect mărirea lui ΔpH , deoarece scade disocierea acidului HA.

- Ca regulă generală s-a stabilit că dacă titrarea acizilor foarte slabi cu baze tari nu este posibilă, în schimb titrarea anionilor acizilor slabi cu acizi tari se poate realiza. Cu alte cuvinte, dacă acidul este foarte slab și nu se poate titra, baza sa conjugată (sarea) se poate titra corespunzător și invers. Astfel CH_3COONa ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) și $HCOONa$ ($K_a = 2 \cdot 10^{-4}$) nu se pot titra cu HCl deoarece $K_h < 10^{-9}$ (dar acizii liberi se pot titra cu o bază) KCN se poate titra deoarece $K_a = 7 \cdot 10^{-10}$, $K_h = 1,42 \cdot 10^{-5}$.

6.8.2.2. Săruri cu hidroliză alcalină ale acizilor poliprotici slabi.

O asemenea sare se comportă ca un amestec de baze slabe cu concentrații egale, respectiv ca o bază polivalentă a cărei constante de disociere sunt tocmai constantele de hidroliză:

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_{a_n}} \quad K_{h_2} = \frac{K_w}{K_{a_{n-1}}} \dots K_{h_n} = \frac{K_w}{K_{a_1}}$$

unde $K_{a_1}, K_{a_2}, \dots, K_{a_n}$ sunt constantele de disociere ale acidului poliprotic.

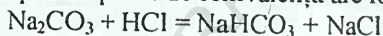
Titrarea se execută cu un acid tare în condițiile impuse de sistemele echivalente considerate.

De exemplu, titrarea carbonaților și anume $C_{Na_2CO_3} = 10^{-1} M$ cu HCl $0,1 M$, $V_0 = 100$ ml ($K_{a_1} = 3,72 \cdot 10^{-7}$, $K_{a_2} = 5,73 \cdot 10^{-11}$). Anterior s-a discutat faptul că acidul carbonic poate fi titrat numai până la $NaHCO_3$ în schimb baza sa conjugată Na_2CO_3 poate fi titrată în două etape până la $NaHCO_3$ și apoi până la H_2CO_3 , obținându-se o variație de pH satisfăcătoare în jurul celor două puncte de echivalență.

a) Inițial în soluție se găsește numai Na_2CO_3 , sare cu hidroliză bazică pentru care:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_2}}{C_s}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}}{10^{-1}}} \approx 10^{-12} \quad pH = 12$$

b) Până la primul punct de echivalență are loc reacția:



Amestecul Na_2CO_3 rămas netitrat (r.n.) și a $NaHCO_3$ format (f) constituie un sistem tampon pentru care:

$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{[NaHCO_3]_f}{[Na_2CO_3]_{r.n.}} = K_{a_2} \cdot \frac{[HCO_3^-]_f}{[Na_2CO_3]_{r.n.}}$$

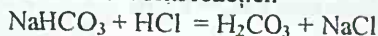
La 50% HCl adăugat:

$$[H_3O^+] = K_{a_2} \cdot \frac{50}{50} = K_{a_2} \quad pH = pK_{a_2} = -\log 5,73 \cdot 10^{-11} = 10,25$$

c) La primul punct de echivalență (100% HCl adăugat) în soluție se găsește numai $NaHCO_3$.

$$[H_3O^+]_1 = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 5,73 \cdot 10^{-11}} = 4,79 \cdot 10^{-9} \quad pH = 8,31$$

d) După primul punct de echivalență are loc în continuare titrarea bicarbonatului de sodiu conform reacției:



În soluție se formează un nou sistem tampon constituit din NaHCO_3 rămas netitrat și H_2CO_3 format pentru care:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_1} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}{[\text{NaHCO}_3]_{r.n.}} = K_{a_1} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_f}{[\text{HCO}_3^-]_{r.n.}}$$

La 150% HCl adăugat, adică 50% NaHCO_3 neutralizat

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a_1} \cdot \frac{50}{50} = K_{a_1} \quad \text{pH} = \text{p}K_{a_1} = -\log 3,72 \cdot 10^{-7} = 6,34$$

c) La al doilea punct de echivalență adică 200% HCl adăugat în soluție există acidul diprotic slab H_2CO_3 pentru care:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \sqrt{K_{a_1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \sqrt{K_{a_1} \cdot \frac{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_0}{V_0 + V_1}} = \sqrt{\frac{3,72 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-1} \cdot 100}{300}} = 1,11 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,95$$

Curba de titrare (fig. 50) ilustrează și titrarea NaHCO_3 la H_2CO_3

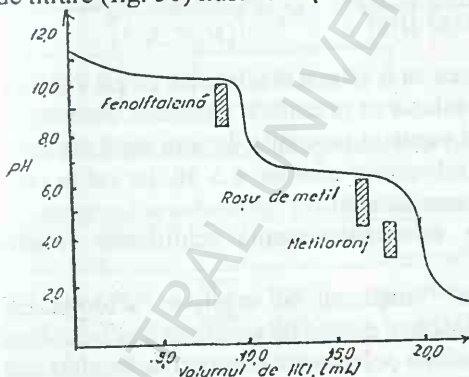


Fig. 50. Curba de titrare a Na_2CO_3 cu HCl

6.9. TITRIMETRIA PRIN REACȚII ACIDO-BAZICE ÎN MEDIU NEAPOS.

6.9.1. SOLVENȚI.

6.9.1.1. Principalele efecte ale solvenților.

Ansamblul fenomenelor care se referă la acțiunea solventului asupra dizolvatului constituie fenomenul de solvatare. Solvatarea depinde de o serie de factori cum sunt: natura solventului, atracția ion-dipol, dipol – dipol, legătura de hidrogen.

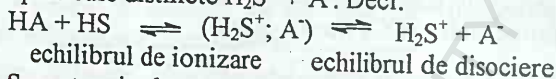
Efectul ionizant – Dacă solventul este polar, în funcție de structura sa se poate comporta atât ca acceptor, cât și ca donor de protoni, transformând legăturile covalente ale substanței dizolvate în legături ionice (solvent activ). Ionizarea solvitului sub acțiunea

solventului, solvoliza se poate reprezenta astfel considerând că s-a introdus HA într-un solvent HS.

- formarea unui aduct ($HA \cdots HS$) prin legături de hidrogen;
- migrarea protonului de la molecula HA la HS până la dispariția legăturilor de hidrogen;
- formarea asociațiilor ionice ($H_2S^+; A^-$) între particula protonată și anion.

Efectul disociant – rolul constantei dielectrice a solventului.

Atracția dintre ioni depinde de constanta dielectrică a mediului. Dacă ne referim la situația de mai sus următoarea etapă este disocierea asocierii ionice în particule distincte $H_2S^+ + A^-$. Deci:



Se pot scrie două constante de echilibru de ionizare K_i respectiv de disociere K_d .

$$K_i = \frac{[(H_2S^+; A^-)]}{[HA] \cdot [HS]} \quad K_d = \frac{[H_2S^+] \cdot [A^-]}{[(H_2S^+; A^-)]} \quad (351)$$

Disocierea va fi cu atât mai intensă cu cât constanta dielectrică va fi mai mare. În soluția ce prezintă o constantă dielectrică mare legăturile ionice sunt total rupte și perechile de ioni sunt complet disociate. Este cazul apei și a solvenților care au $\epsilon > 30$, iar cei la care $\epsilon < 30$ ionii se găsesc preponderent asociați.

Efectele solvenților asupra echilibrelor acido-bazice se pot rezuma la:

- Solvenții sunt implicați în echilibre acido-bazice, prin urmare constantele de disociere depind de aciditatea sau bazicitatea solventului.
- Toți ionii din soluție polarizează puternic moleculele din jurul lor. Tăria acestor interacțiuni este mare în soluțiile apoase ale compușilor ionici și mult mai mică în solvenți polari sau polarizabili.

6.9.1.2. Clasificarea solvenților

Solvenții se pot clasifica după natura legăturilor chimice, după caracterul acido-bazic și după capacitatea de a modifica raportul dintre tăriile electroliților.

- După natura legăturilor chimice din moleculă se disting:

- Solvenți moleculari – constituiți în special din molecule dar în această categorie intră și acei solvenți slab disociabili (apă, acizi slabi) a căror concentrație în ioni de hidrogen este $\approx 10^{-7}$.

- Solvenții ionici – au structură ionică ca de exemplu NaCl topită, soluții concentrate de săruri.

- După caracterul participării la procesul acido-bazic solvenții pot fi:

- a) Protogeni cu caracter acid, cedează ușor protoni (HF, H_2SO_4);

- b) Protofili, cu caracter bazic, acceptă ușor protoni (H_2O , NH_3 , piridină, etilendiamină);
 c) Amfiprotici sau amfoteri, cu caracter acid și bazic ambii slabi (alcoolul metilic, etilic);
 d) Aprotici – inerti fără tendință de schimb de protoni (benzenul, cloroformul, clorbenzenul)

Solvenții din grupele a – c capabili fie să cedeze fie să accepte protoni sunt protoactivi (protolitic). În general



Disocierea este într-o proporție redusă, $[\text{SH}]$ se poate considera constantă și se introduce în valoarea lui K_s încât se obține constanta de autoprotoliză.

$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

$$-\lg K_s = \text{p}K_s$$

(353)

Solvenții cu aciditate sau bazicitate pronunțată pot autoprotoliza.

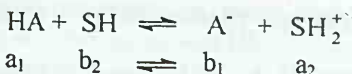
Tab. 37. Autoprotoliza solvenților. Constantă de autoprotoliză

Tab. 37. Autoprotoliza solventilor. Constanta de autoprotoliza						
Solvenți	Acid	Bază	Acid conjugat	Bază conjugată	K _s	
Protogeni	H ₂ SO ₄	+	H ₂ SO ₄	$\rightleftharpoons$	H ₃ SO ₄ ⁺ + HSO ₄ ⁻	10 ⁻⁵
	HCOOH	+	HCOOH	$\rightleftharpoons$	HCOOH ₂ ⁺ + HCOO ⁻	10 ⁻⁷
	CH ₃ COOH	+	CH ₃ COOH	$\rightleftharpoons$	CH ₃ COOH ₂ ⁺ + CH ₃ COO ⁻	10 ⁻⁸
Amfiprotici	H ₂ O	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	H ₃ O ⁺ + OH ⁻	10 ⁻¹⁴
	CH ₃ OH	+	CH ₃ OH	$\rightleftharpoons$	CH ₃ OH ₂ ⁺ + CH ₃ O ⁻	2 · 10 ⁻¹⁷
	C ₂ H ₅ OH	+	C ₂ H ₅ OH	$\rightleftharpoons$	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ + C ₂ H ₅ O ⁻	8 · 10 ⁻²⁰
Protofili	NH ₂ -NH ₂	+	NH ₂ -NH ₂	$\rightleftharpoons$	NH ₂ -NH ₃ ⁺ + NH ₂ -NH ⁻	10 ⁻²⁵
	NH ₃	+	NH ₃	$\rightleftharpoons$	NH ₄ ⁺ + NH ₂ ⁻	10 ⁻³³

Rezultă că pentru solvenții protogeni (acizi) constantele de autoprotoliză sunt relativ mari în timp ce pentru solvenții protofili (bazici) sunt mici. Echilibrul de autoprotoliză este mai puternic deplasat spre dreapta la solvenți protogeni, decât la cei protofili (tab. 37).

6.9.1.3. Reacția de protoliză

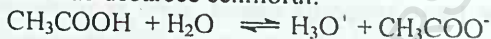
Introducând un acid HA slab într-un solvent SH are loc reacția:



reprezintă transferul de protoni de la baza A (cu care formează acidul HA) la o altă bază SH (cu care formează acidul SH_2^+) care trebuie să aibă o afinitate mai mare față de protoni decât baza A. Poziția echilibrului depinde de caracterul bazic al solventului. Cu cât solventul va fi mai bazic cu atât acidul HA va fi mai tare și invers. Într-un solvent puternic acid direcția transferului de protoni poate chiar inversa reacția, substanța HA devenind astfel o bază:



Caracterul acid sau bazic al unei substanțe depinde deci de natura solventului, de afinitatea lui față de protoni. Astfel acidul acetic în apă este un acid slab deoarece echilibrul:



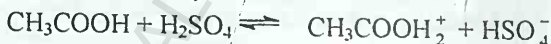
este deplasat spre dreapta într-o mică măsură.

În amoniac lichid însă, molecula de amoniac fiind mult mai bazică decât apa, echilibrul:



este mult deplasat spre deosebire de cazul precedent; acidul acetic în acest mediu fiind un acid tare.

În acid sulfuric se stabilește echilibrul:



CH_3COOH fiind o bază.

În mod similar anilina în apă este o bază slabă:



în amoniac lichid este un acid:



iar în H_2SO_4 va fi o bază tare:



În apă dispare orice diferență în tăria acizilor tari (HCl , HI , HNO_3 , HClO_4) solventul bazic egalând diferențele fiind un solvent nivelator. Acizii tari cedează protonul apei deci în acest caz apa are un caracter puternic bazic.

Trecând la solventi cu caracter mai acid diferențele de afinitate protonică a acizilor se vor accentua astfel încât acizii tari apar de tărie diferite în solventi diferențiatori. HClO_4 , H_2SO_4 HCl , HBr , HI scade tăria lor de la HClO_4 la HI . În mod analog pentru baze solventii acizi sunt nivelatori, iar cei bazici sunt diferențiatori.

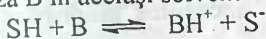
6.9.1.4. Exprimarea cantitativă a proprietăților acido-bazice în solvenți neapoși

Proprietățile acido-bazice într-un solvent neapos se pot exprima :

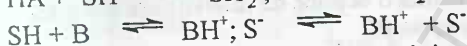
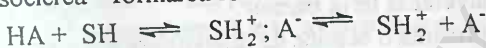
a) pentru un acid HA într-un solvent neapos SH.



b) pentru o bază B în același solvent



Ambele echilibre presupun două etape: formarea perechilor de ioni (ionizarea) și disocierea - formarea ionilor liberi.



În cazul ionizării putem considera coeficienții de activitate că tind către 1 iar în cazul disocierii corect este de a considera activitățile. Pentru HA:

$$K_i = \frac{[SH_2^+; A^-]}{[HA]} \quad K_d = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{[SH_2^+; A^-]} \\ K_{HA} = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{[HA]} = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{[HA] + [SH_2^+; A^-]} = \frac{K_i \cdot K_d}{1 + K_i} \quad (354)$$

În mod analog pentru baza B:

$$K_i = \frac{[BH^+; S^-]}{[B]} \quad K_d = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{S^-}}{[BH^+; S^-]} \quad K_B = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{S^-}}{[B] + [BH^+; S^-]} = \frac{K_i \cdot K_d}{1 + K_i} \quad (355)$$

Dacă la echilibru participă solvenți cu constantă dielectrică mare ionizarea este neglijabilă $K_{HA} = K_d$, iar pentru ϵ mici $K_{HA} \approx K_i$.

Considerând echilibrul acido-bazic:



$$K_{HA} = K_a = \frac{[A^-][H_2S^+]}{[HA]} \quad K_{A^-} = K_b = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]}$$

$$K_{HA} \cdot K_{A^-} = \frac{[A^-][H_2S^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = [H_2S^+][S^-] = K_s$$

La fel pentru baza B pentru care acidul conjugat bazei este HB^+ :



$$K_B = K_b = \frac{[HB^+][S^-]}{[B]} \quad K_a = K_{HB^+} = \frac{[B][H_2S^+]}{[HB^+]}$$

$$K_B \cdot K_{HB^+} = [S^-][H_2S^+] = K_s$$

În concluzie produsul dintre constanta de aciditate și constanta de bazicitate a bazei conjugate a acidului este egal cu produsul ionic al solventului.

6.9.1.5. Modificarea tăriei acido-bazice în solvenții neapoși.

Solvenții protogeni.

În mediul lor scade numărul substanțelor care-și manifestă proprietățile acide și crește numărul acelor cu proprietăți bazice. De exemplu în acid acetic glacial unii acizi carboxilici nu-și manifestă proprietățile acide, iar acizii tari în apă devin acizi slabi. Substanțele cu proprietăți slab bazice în apă își intensifică proprietățile bazice. Deci solvenții protogeni:

- micșorează și diferențiază tăria acizilor;
- măresc și nivelează tăria bazelor.

Cei cu ϵ mare prezintă o acțiune de diferențiere mare față de cei cu ϵ mic.

Solvenții protofili.

Acțiunea lor este contrară celor protogeni:

- măresc și nivelează tăria acizilor
- micșorează și diferențiază tăria bazelor.

De exemplu în hidrazidă acizii carboxilici cu pK_a cuprins între 3 și 9 devin disociați total. La fel acționează dietilamina, butilamina, piridina, dimetilformamida. Solvenții cu ϵ mare nivelează tăria acizilor, cei cu ϵ mic o diferențiază.

Solvenții amfiprotici.

În mediul acestora atât tăria acizilor cât și a bazelor se micșorează mai mult sau mai puțin în funcție de ϵ și posibilitatea formării legăturilor de hidrogen. Scăderea acidității este mai puțin accentuată în cazul legăturilor de hidrogen. Astfel în alcooli, tăria acizilor scade mai puțin decât în cetone.

Solvenții aprotici.

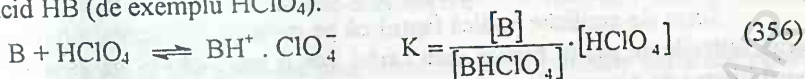
Nu participă la echilibrul acido-bazic și de aceea în mediul lor nu pot fi stabilite constante de disociere obișnuite ci numai constante relative alegându-se drept solvent standard de obicei acidul benzoic. În mediul lor au loc procese de asociere între molecule datorită valorilor coborâte ale constantelor dielectrice. În solvenții aprotici acizii tari devin slabi în timp ce tăria acizilor carboxilici slabi se modifică foarte puțin.

Acești factori acționează diferit astfel încât uneori este preponderentă proprietatea acido-bazică alteori ϵ .

Scări de aciditate.

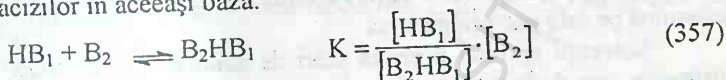
Funcție de reacțiile acido-bazice în mediu neapos s-au realizat scările de aciditate sau de bazicitate care au importanță în prevederea reacțiilor acido-bazice de același tip, comparându-se aciditatea (bazicitatea) substanțelor față de același reactiv bazic (sau acid). Această comparație este posibilă dacă se consideră valorile constantelor sau pK_a .

De exemplu se vor considera reacțiile tuturor bazelor B cu același acid HB (de exemplu HClO_4).



Reacția fiind caracterizată prin constanta K se pot compara bazele între ele după comportarea față de HClO_4 , așezându-se în ordinea crescătoare a pK. Se definește o scară de bazicitate numită pHClO_4 în care fiecare bază este raportată la valoarea $\text{pHClO}_4 = \text{pK}$. Când $[\text{B}] = [\text{BHClO}_4]$, valoarea $1 - \log [\text{HClO}_4] = 1$.

Pentru acizi raționamentul este asemănător considerând reacțiile tuturor acizilor în aceeași bază:



Scala de aciditate este orientată în sens invers celei de bazicitate, fiecare scară fiind reprezentată de o semidreaptă. Prevederea acțiunii unei baze, de exemplu în scara de pHClO_4 indică că vor reacționa cu $\text{BH}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ numai bazele situate la o distanță mai mare de poziția inițială decât B, adică la o anumită valoare pentru diferența $\text{pK}_1 - \text{pK}$. La fel se poate prevedea acțiunea acidului HB_1 asupra scării de pB.

Scările de pHB și pB sunt determinate de proprietățile de acid sau de bază ale solventului. Solvenții amfiprotici au scări întinse pe unitățile de pH care rezultă din constanta lor de autoprotoliză (pK_s). De exemplu apa are scara de pH de 14 unități (la 22°C) când $\text{pK}_w = 14$, acidul acetic are scara de pH de 12 unități iar benzenul sau solvenții inerti (care nu au constante de autoprotoliză) au scările nelimitate de la $-\infty$ la $+\infty$.

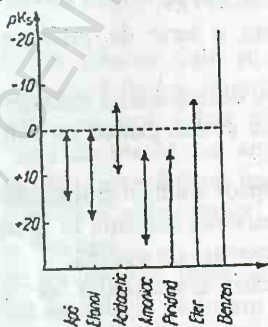


Fig. 51. Scări de aciditate în diverși solvenți

Solventul va determina o limită inferioară a scării de aciditate sub care reacțiile acido-bazice cu B nu mai au loc. Rezultă că orice solvent

amfiprotic se caracterizează prin constanta de autoprotoliză care determină scara acidității solventului.

Scara de aciditate indică faptul că pe măsură ce aceasta este mai largă salturile de pH în timpul unei titrări vor fi mai mari și astfel apare posibilitatea de a titra diferențiat amestecuri de electroliți.

În practică se folosesc scări relative ale acidității solventilor comparativ cu acidul percloric și hidroxidul de tetraetilamoniu, care ocupă extremele în scara acidității. Scara relativă a unui solvent se exprimă prin numărul de milivolți rezultați din diferență:

$$E_s = E_{1/2 \text{ HClO}_4} - E_{1/2 [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+ \cdot \text{OH}^-}$$

Unde $E_{1/2}$ este potențialul de semineutralitate a celor două substanțe și se determină pe cale potențimetrică.

Solvenții aprotici prezintă scări de aciditate și bazicitate numai intrinsece, care de fapt sunt cele mai extinse.

Alcoolii se caracterizează printr-o scară relativ îngustă care pentru cei inferiori se apropie de cea a apei (pe măsură ce radicalul alcoolului crește se mărește și scara de aciditate). Solvenții din clasa cetonelor se caracterizează printr-o scară de aciditate mare ca și acetonitrilul.

Tab. 38. Scara de aciditate a alcoolilor și cetonelor

Solvent	E_s (mV)	Solvent	E_s (mV)
Apa	510	Acetonă	1350
Alcool metilic	660	Metiletilcetona	1290
Alcool etilic	740	Acetofenona	1260
Alcool propilic	760	Metilbenziletetona	1040
		acetonitril	1340

6.9.2. TITRAREA ÎN MEDIU NEAPOS

Acest tip de titrare oferă o serie de avantaje față de titrarea obișnuită în mediu apos:

- este simplă și comodă pentru determinarea cantitativă a unui număr foarte mare de substanțe organice și anorganice cu caracter acido-bazic foarte slab;
- permite determinarea substanțelor solubile și insolubile în apă;
- se poate efectua și în soluții incolore folosind în special indicatorii de culoare dar și prin metode instrumentale de analiză;
- oferă posibilitatea determinării amestecului de componenți fără separarea lor prealabilă.

Pentru solvenții protofili cu cât protofilia lor este mai accentuată, cu atât scara este mai îngustă. De exemplu piridina are $E_s = 710$ mV, DMF 1150 mV. Prin adăugare de solvenți aprotici la solvenții amfiprotici se produce o lărgire a scării (astfel amestecul benzen-metanol are

$E_s = 820$ mV față de metanol cu $E_s = 660$ mV), fie o îngustare a scării (de exemplu amestecul clorbenzen-acetonă are $E_s = 1040$ mV față de acetonă cu $E_s = 1350$ mV).

Scările de aciditate sunt deosebit de importante deoarece permit analistului o alegere adecvată a solventului funcție de proba analizată.

Alegerea solvenților în titrările în mediu neapós

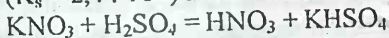
Pentru titrarea unor combinații trebuie aleși dizolvanți în mediul

căror raportul $\frac{K_s}{K_A}$ sau $\frac{K_s}{K_B}$ este cel mai mic, iar pentru titrarea

amestecurilor de electroliți trebuie să se aleagă dizolvanți cu proprietăți de diferențiere marcante, în care rapoartele $\frac{K_{A_2}}{K_{A_1}}$ și $\frac{K_{B_2}}{K_{B_1}}$ ating cele mai

mici valori.

Într-un solvent amfiprotic cu cât constanta de autoprotoliză este mai mare cu atât procesul de solvoliză este mai avansat. De exemplu azotații alcalini nu hidrolizează în soluții apoase dar în acid sulfuric anhidru ($K_s = 2,4 \cdot 10^{-4}$) are loc solvoliza:



La titrarea unui acid tare cu o bază tare de exemplu HClO_4 0,1N cu NaOH 0,1N în soluție apoasă saltul de pH este de la 4,3 la 9,7. În soluții etanolic la titrarea HClO_4 cu $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 0,1N saltul de pH are loc de la 4 la 16. La titrarea unui acid slab cu o bază tare și invers saltul de pH din jurul punctului de echivalență este mic și cu atât mai mic cu cât acidul este mai slab și concentrația lui este mai mică. Au loc și o serie de reacții secundare cu cât solventul își manifestă mai puternic proprietățile acido-bazice. De aceea pentru aceste sisteme se vor respecta următoare indicații:

a) La dozarea acizilor slabi se recomandă folosirea solvenților protofili, care funcționează față de titrant ca acizi foarte slabi, care practic nu consumă reactiv. Se pot folosi titranți inerti care nu manifestă proprietăți acide față de titrant sau amestecuri de solvenți protofili și aprotici sau amfiprotici (asemănători apei) și aprotici. Solvenții protofili nivelează funcția acidă a substanțelor dizolvate și denivelează funcția bazică asociată dintr-o sare.

b) La dozarea bazelor slabe se recomandă folosirea de solvenți protogeni, care față de soluția de titrant nu manifestă funcții bazice și au acțiune de nivelare a funcției bazice a substanței dizolvate. Se pot folosi însă și solvenți inerti sau amestecuri de solvenți protogeni și aprotici, amfiprotici cu proprietăți acide mai puternice decât ale apei și aprotici.

Solvenții inerti au importanță atât la dozarea acizilor slabi cât și a bazelor slabe, ei diminuând la maxim reacțiile secundare și produc o deplasare a procesului titrării acido-bazice în sensul dorit.

Alegerea titrantului.

Pentru obținerea unor puncte nete ale titrării, ca titranți se utilizează soluțiile acizilor și bazelor tari. Alegerea titrantului este determinată și de influența solventului asupra proprietăților produșilor de reacție. Astfel, dacă se formează săruri greu solubile în solvenți organici punctul final al titrării va fi net.

Indicatorii folosiți în titrimetria în mediu neapos.

Stabilirea punctului de echivalență în titrările în soluții neapoase se poate realiza frecvent cu indicatori. Aceștia funcționează în general asemănător celor din soluții apoase, dar relațiile dintre proporția formei acide și bazice a indicatorului și valoarea pH-ului sunt însă mai complicate. În principiu în solvenți protogeni (de exemplu acid acetic anhidru) se folosesc indicatori cu funcție bazică care formează perechi de ioni sau ioni liberi cu solventul, acestea trebuie să aibă o constantă de stabilitate (constantă de formare) mai mică decât a perechilor de ioni, care s-ar forma între baza care se titrează și solvent. Exemple de indicatori utilizați în titrările acido-bazice în diferiți solvenți sunt prezentate în tab. 39.

La dozarea substanțelor cu caracter bazic se folosesc în mediu neapos cel mai des: cristal violetul, metil violetul, albastrul de timol, verdele de bromcrezol, iar pentru cele cu caracter acid timolftaleina, albastrul de timol etc.

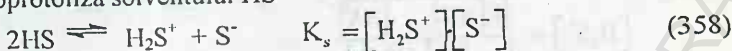
Tabelul 39. Exemple de dozări de alcaloizi în mediu neapos

Alcaloidul	Solvent	Titrant	Indicator
Codeina	CH_3COOH	HClO_4 în dioxan	Cristal-violet
narcatina	CH_3COOH	HClO_4 în CH_3COOH	Violet de metil
Sulfat de atropină	$\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	HClO_4 în CH_3COOH	Cristal violet
Clorhidrat de cocaină	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3COOH	Cristal violet
Clorhidrat de cocaină	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	HClO_4 în dioxan	Cristal violet
Clorhidrat de morfină	$\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	HClO_4 în CH_3COOH	Cristal violet
Chinidină	$\text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	HClO_4 în dioxan	Galben metanil în dioxan

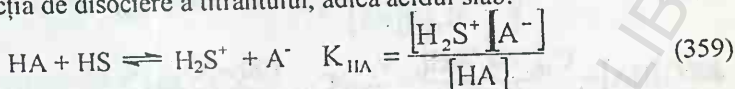
6.9.2.1. Curba de titrarea a unui acid slab HA în mediu neapros

La titrarea unui acid slab HA într-un solvent amfiprotic HS cu o bază M, se consideră următoarele echilibre:

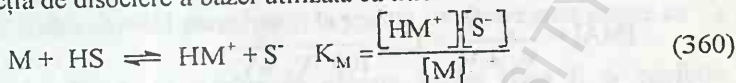
- autoprotoliza solventului HS



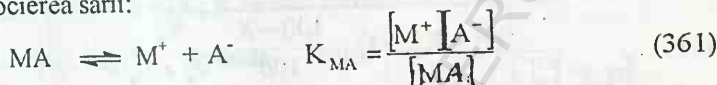
- reacția de disociere a titrantului, adică acidul slab:



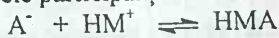
- reacția de disociere a bazei utilizată ca titrant



- disocierea sării:



Astfel reacția de titrare va fi aceea dintre speciile rezultate din echilibrele participanților în solventul amfiprotic:



Concentrațiile molare ale titratului și titrantului au fost notate cu

C_{HA} respectiv C_{M} .

a) Înainte de titrare ionii de hidrogen provin din disocierea acidului, când $[\text{H}_2\text{S}^+] = [\text{A}^-]$ și $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$ și deci:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] \approx \sqrt{K_{\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}}}$$

relație asemănătoare cu cea folosită la acizii slabi în soluție apoasă cu specificarea că K_{HA} are o valoare diferită în solventul organic.

b) Înainte de punctul de echivalență, în soluție se găsește un amestec de acid slab netitrat și sare formată și ținând cont de echilibrele corespunzătoare celor doi componenți bilanțul sarcinilor va fi:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] + [\text{M}^+] = [\text{S}^-] + [\text{A}^-] \quad (362)$$

din relațiile (358), (361), (359) se obțin valorile corespunzătoare pentru:

$$[\text{S}^-] = K_s / [\text{H}_2\text{S}^+]; \quad [\text{A}^-] = \frac{K_{\text{HA}} \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{S}^+]}$$

$$[\text{M}^+] = \frac{K_{\text{MA}} \cdot [\text{MA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_{\text{MA}} \cdot [\text{MA}] \cdot [\text{H}_2\text{S}^+]}{K_{\text{HA}} \cdot [\text{HA}]}$$

care se introduc în (361).

$$[H_2S^+] + \frac{K_{HA} \cdot [MA][H_2S^+]}{K_{HA} \cdot [HA]} = \frac{K_s}{[H_2S^+]} + \frac{K_{HA} \cdot [HA]}{[H_2S^+]}$$

de unde:

$$[H_2S^+] = \sqrt{\frac{K_s + K_{HA} \cdot [HA]}{1 + \frac{K_{MA} \cdot [MA]}{K_{HA} \cdot [HA]}}} \quad (363)$$

$$\text{dar: } [HA] = \frac{C_{HA} \cdot V_0 - C_M \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{HA} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

$$[MA] = \frac{C_M \cdot V_1}{V_0 + V_1} = C_{HA} \cdot \frac{X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

care introduse în (363) duc la:

$$[H_2S^+] = \sqrt{\frac{K_s + K_{HA} \cdot C_{HA} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}}{1 + \frac{K_{MA} \cdot X}{K_{HA} \cdot 100 - X}}} \quad (364)$$

Dacă în (363) raportul $K_{MA} \cdot [MA] / K_{HA} \cdot [HA] \gg 1$, ceea ce este normal deoarece sarea disociază mult mai mult ca acidul, se neglijează 1 și înlocuind valorile lui $[HA]$ și $[MA]$ se obține:

$$[H_2S^+] = \left(\frac{K_s \cdot K_{HA} \cdot 100 \cdot (100 - X) (V_0 - V_1) + K_{HA}^2 (100 - X)^2 \cdot V_0}{K_{MA} \cdot X \cdot 100 (V_0 + V_1)} \right)^{1/2} \quad (365)$$

d) La punctul de echivalență în soluție se găsește sarea rezultată din titrarea unui acid slab cu o bază slabă fiind valabilă formula stabilită în mediu apos numai că se înlocuiește K_w cu K_s .

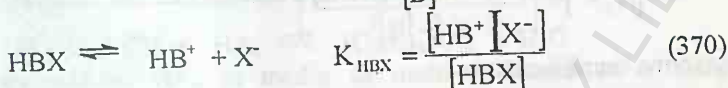
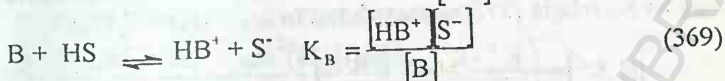
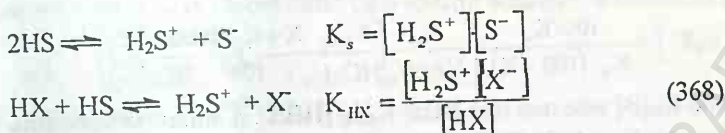
$$[H_2S^+] = \sqrt{\frac{K_s \cdot K_{HA}}{K_M}} \quad (366)$$

e) După punctul de echivalență există un exces de titrant și în mod asemănător ca în cazul titrării acidului slab cu baza slabă:

$$[H_2S^+] = \frac{K_s}{(C_{HA} \cdot K_M)^{1/2}} \cdot \left(\frac{100}{X - 100} \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)^{1/2} \quad (367)$$

6.9.2.2. Curba de titrare a unei baze slabe în mediu neapos.

Când într-un solvent amfiprotic HS baza slabă B este titrată cu un acid tare HX vor avea loc următoarele echilibre:



Concentrațiile celor doi participanți la reacția de titrare sunt notate cu C_B și C_{HX} .

a) Înainte de titrare, în soluție se găsește numai baza B și conform echilibrului () $[\text{HB}^+] = [\text{S}^-]$ și făcând aproximarea $[\text{B}] = C_B$:

$$[\text{S}^-] = (K_B \cdot C_B)^{1/2} \quad \text{de unde:} \quad [\text{H}_2\text{S}^+] = \frac{K_s}{(K_B \cdot C_B)^{1/2}} \quad (371)$$

Se constată similitudinea cu titrarea bazei slabe în apă cu un acid tare când K_s corespunde lui K_w iar K_B are o altă valoare.

b) Înainte de punctul de echivalență conform (368) și (369) se poate scrie bilanțul sarcinilor:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] + [\text{HB}^+] = [\text{S}^-] + [\text{X}^-]$$

se obțin din (358), (369) și (370) termenii:

$$[\text{S}^-] = K_s / [\text{H}_2\text{S}^+]; \quad [\text{HB}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{S}^+][K_B[\text{B}]]}{K_s}; \quad [\text{X}^-] = \frac{K_{\text{HBX}}[\text{HBX}] \cdot K_s}{K_B \cdot [\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{S}^+]}$$

care se înlocuiesc în (371) când se obține:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] = \left[\frac{K_s(1 + K_{\text{HBX}}[\text{HBX}]/K_B[\text{B}])}{1 + K_B[\text{B}]/K_s} \right]^{1/2} \quad (372)$$

Pentru baza suficient de tare $K_B[\text{B}] / K_s \gg 1$ și (372) devine:

$$[\text{H}_2\text{S}^+] = \frac{K_s}{K_B[\text{B}]} (K_{\text{HBX}}[\text{HBX}] + K_B[\text{B}])^{1/2}$$

Deoarece $[\text{B}]$ reprezintă concentrația bazei netitrate și $[\text{HBX}]$ a celei titrate, deci transformată în sare:

$$[\text{B}] = \frac{C_B \cdot V_0 - C_{\text{HX}} V_1}{V_0 + V_1} = \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

$$[\text{HBX}] = \frac{C_{\text{HX}} \cdot V_1}{V_0 + V_1} = \frac{X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1}$$

care conduce la relația:

$$[H_2S^+] = \frac{100 \cdot K_s}{K_B \cdot (100 - X)} \cdot \left[\frac{V_0}{V_0 + V_1} \left(\frac{K_{HBX} \cdot X + K_B \cdot (100 - X)}{100} \right) \right]^{1/2} \quad (373)$$

când $K_B[B]$ este mai mic decât $K_{HBX} [HBX]$ și anume în condițiile în care $K_{HBX} \gg K_B$ relația (372) se transformă în:

$$[H_2S^+] = \left(\frac{K_s^2 \cdot K_{HBX} \cdot [HBX]}{K_B^2 \cdot [B]^2} \right)^{1/2}$$

iar forma simplificată:

$$[H_2S^+] = \frac{K_s}{K_B(100 - X)} \left(K_{HBX} \cdot X \cdot 100 \cdot \frac{V_0 + V_1}{V_0} \right)^{1/2} \quad (374)$$

c) La punctul de echivalență soluția conține numai sarea HBX și prin analogie cu sarea MA:

$$[H_2S^+] = \left(\frac{K_s \cdot K_{HX}}{K_B} \right)^{1/2} \quad (375)$$

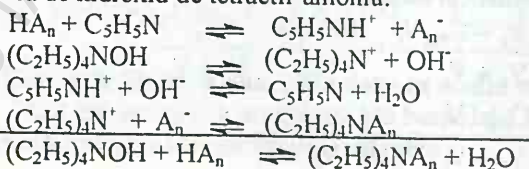
d) După punctul de echivalență există un exces de acid tare:

$$[H_2S^+] = \left(C_B \cdot K_{HX} \cdot \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \right)^{1/2} \quad (376)$$

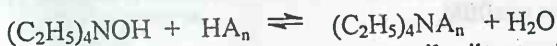
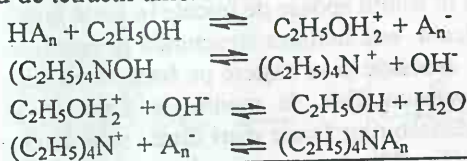
6.9.3. ! Aplicații

Titrarea în mediu neapos și-a găsit nenumărate aplicații pentru determinarea substanțelor cu funcții acido-bazice slabe sau greu solubile în apă. Pentru titrarea combinațiilor cu proprietăți acide, în soluții neapoase pot fi utilizate, drept soluții standard, baze anorganice, acetăți metalelor alcaline, alcoolații metalelor alcaline, baze organice. Dintre bazele anorganice cel mai des se utilizează soluții standard metanolice etanolice. Dintre bazele organice se folosesc soluțiile diferitelor amine cum sunt: tributil-amina, trietil-amina, trietanol amina etc. Pentru standardizarea acestor baze se folosesc acidul benzoic și acidul salicilic. Reacțiile care au loc la titrarea combinațiilor cu proprietăți acide în soluții neapoase pot fi:

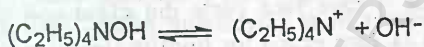
- Titrarea acidului HA_n în mediu de piridină cu o soluție benzen – metanolică de hidroxid de tetraetil-amoniu:



-Titrare acidului HA_n în alcool etilic cu o soluție benzen – metanolică de hidroxid de tetraetil-amoniu:



-Titrare acidului HA_n în mediu de metil-etil-cetonă cu o soluție metanolică de hidroxid de tetraetil-amoniu:



Se pot titra astfel combinații cu proprietăți acide foarte slabe, ca de exemplu fenolii, crezolii și derivații lor, imidele, amidele, alcoolii, esterii etc.

Titarea bazelor se face în mod obișnuit în solvenți protogeni (acid acetic anhidru, acid formic anhidru, acid propionic etc.) amestecuri de solvenți protogeni și inerti (acid acetic și dioxan etc.) sau în solvenți inerti (dioxan, cloroform, benzen, toluen etc.). Acidul acetic cel mai frecvent folosit trebuie să conțină < 0,2% apă. De aceea în prealabil se anhidrizează cu anhidridă acetică sau triacetilborat. Pentru îmbunătățirea efectului de solubilizare și evidențierea mai clară a punctului de echivalență se poate asocia cu alți solvenți ca: anhidridă acetică, cloroform, dioxan, nitrobenzen etc. Practic se cântăresc la balanța analitică probe de bază care să consume 20 – 30 ml soluție titrată de acid percloric în acid acetic anhidru sau în dioxan, se aduc într-un vas de titrare dizolvându-se în 20-30 ml acid acetic anhidru sau amestec de solvenți, se adaugă câteva picături de indicator și se titrează până la virajul culorii.

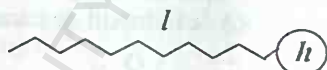
6.10. TITRĂRI ÎN SOLUȚII DE MICELE (CU SURFACTANȚI)

Se remarcă în ultimul timp că titrarea moleculelor organice nepolare se poate realiza în soluții apoase de micle în locul întrebuintării solventilor organici. Micela este unitatea structurală principală din care sunt formați coloizii de asociație și ia naștere pe baza afinității grupelor polare sau liofile ale acestora față de mediul în care se formează (dizolvantul) și pe baza deosebirilor foarte mari dintre cele două părți ale moleculelor componente (fig. 52). Asemenea molecule formate din grupe diferite se numesc amfifile.

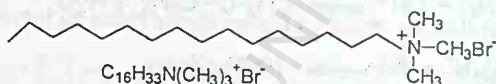
Fig. 52. Modelul unei molecule amfifile

l – partea lipofilă (liofoabă)

h – partea hidrofilă (liofilă)



Un exemplu este bromura de cetiltrimetilamoniu: $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-)$ care face parte din clasa coloizilor de asociație numiți surfactanți la care grupa lor lipofilă (lanțul parafinic) face parte dintr-un cation având legat la extremitatea ei un radical organic bazic cu amoniu cuaternar.



La concentrații foarte mici, moleculele de surfactant dizolvate nu se asociază. Când concentrația surfactantului depășește concentrația critică micelară începe să se producă o agregare spontană sub formă de micle. Ca urmare a structurii moleculelor amfifile părțile lipofile (liofoabe) ale moleculelor se îndreaptă în sens opus mediului polar și se dispun frecvent sub formă sferică. Micela este un agregat de molecule amfifile. Moleculele de surfactant individuale există în echilibru cu micелеle. Un solvent organic nepolar din fig.53. a găsit un mediu favorabil în interiorul micelui (care se asemănă cu un “buzunar” de solvent organic nepolar).

Molecule organice nepolare
dizolvate în interiorul micelui

Molecule amfifile

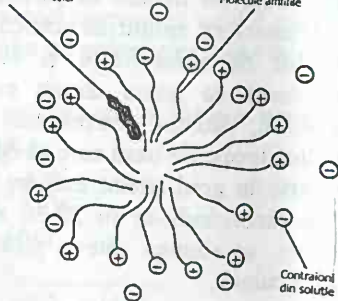
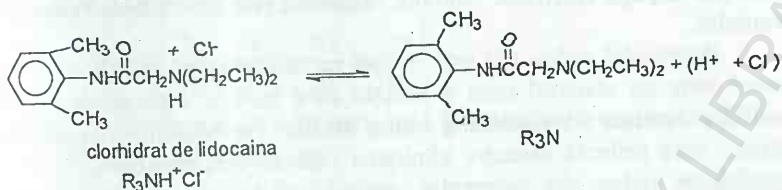


Fig. 53. Structura unei micelle formate, când moleculele amfifile sau agregat în soluție apoasă. În interior micela se aseamănă, cu un solvent organic neopolar iar în exterior grupele încărcate negativ interacționează puternic cu apa.

Dacă se consideră titrarea clorhidratului de lidocaină cu KOH în soluție apoasă, saltul de pH în jurul punctului de echivalență este imperceptibil.



Când se adaugă surfactantul la o soluție de R_3NH^+ , acesta va favoriza disocierea lui $\text{R}_3\text{N} + \text{H}^+$ prin dizolvarea R_3N nepolar în micela asemănător solventului organic din fig. 53. Astfel surfactantul are efectul de a crește K_a pentru acest acid foarte slab. Fig. 54 arată aspectul curbei de titrare în soluție apoasă (curba superioară) și în prezența surfactantului (curba inferioară).

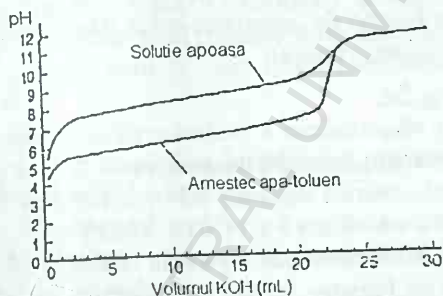


Fig. 54. Titrarea clorhidratului de lidocaină în bromură de cetiltrimetilamoniu 1,25 mM, cu formarea micelor

O astfel de adaptare a unor procedee analitice prin care se înlocuiesc solvenți organici cu surfactanți în soluții apoase prezintă importanță deosebită mai ales în ceea ce privește reducerea poluării apelor reziduale la evacuarea lor.

7. ECHILIBRE REDOX

7.1. POTENȚIAL REDOX

Deoarece reacțiile redox se bazează pe schimbul de electroni, proprietatea de oxidant sau reducător a diferitelor substanțe depinde de afinitatea partenerilor de reacție față de electron. Cu cât această afinitate este mai mare cu atât substanța respectivă se combină mai ușor cu electronul (se reduce mai ușor) fiind un oxidant mai puternic. Invers, o

afinitate redusă pentru electron dovedește că specia respectivă cedează mai ușor electronul (se oxidează mai ușor) fiind un reducător mai puternic. Reactivitatea unui cuplu redox este determinată de tendința de a pierde sau câștiga electroni, tendință măsurată prin potențialul redox al sistemului.

Potențialul redox (E) este definit ca diferența de potențial ce se creează între un electrod inert și soluția care conține cele două forme (oxidată și redusă) ale sistemului redox studiat. Potențialul redox este o mărime care reflectă obiectiv afinitatea față de electroni, din valorile potențialelor redox ale sistemelor putându-se trage concluzii asupra puterii lor de oxidare sau reducere. Cu cât potențialul redox al unui sistem este mai mare (mai pozitiv) cu atât forma oxidată a sistemului este un oxidant mai puternic, iar forma redusă este un reducător mai slab și invers.

7.1.1. ECUAȚIA LUI NERNST

Considerând cuplul redox: $ox + ne^- \rightleftharpoons red$. (377)

Potențialul redox în funcție de activitatea celor două forme este dată de ecuația lui Nernst (Nernst – Peters):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (378)$$

unde: a_{ox} și a_{red} reprezintă activitățile respective

R – constantă generală a gazelor $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T – temperatura absolută $T = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

n – numărul de electroni participanți la reacție;

F – numărul lui Faraday $96.487 \text{ C} \cdot \text{g} \cdot \text{equiv}^{-1}$;

E^0 – constantă caracteristică/pentru fiecare sistem denumită potențial redox normal (la 25°C potențial redox standard).

7.1.2. POTENȚIAL REDOX NORMAL

Reprezintă potențialul redox în cazul când activitățile celor două forme ale sistemului sunt egale. Valorile potențialelor redox standard sunt tabelate.

7.1.3. POTENȚIAL REDOX FORMAL (CONDIȚIONAL)

Potențialele standard ale diverselor sisteme nu se pot măsura în valoare absolută, valoarea lor se determină în raport cu un electrod de referință, care este electrodul de hidrogen (cuplul $2\text{H}^+ - \text{H}_2(\text{g})$) al cărui potențial de electrod este considerat convențional zero. Electrodul de hidrogen este confecționat dintr-o placă de platină platinată, imersată

într-o soluție în care activitatea ionilor de H^+ este egală cu unitatea, și presiunea hidrogenului este 1 atmosferă la temperatura de $25^\circ C$.

Ținând cont de relația între activitate și concentrație, ecuația de mai sus poate fi redată sub forma:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

f_{ox} și f_{red} sunt factori de activitate, iar $[]$ concentrații molare (mol/L).

Introducând notația:

$$E^o = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}} \quad (379)$$

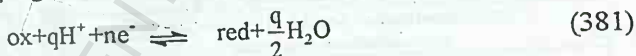
ecuația lui Nernst se poate scrie în forma:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (380)$$

E^o – potențial redox formal (condițional) al sistemului și reprezintă potențialul redox în cazul când concentrațiile celor două forme sunt egale $[ox] = [red]$. În unele cărți E^o este întâlnit sub denumirea de potențial normal aparent.

E^o depinde de tăria ionică a mediului. La $\mu = 0$; $f_{ox} = f_{red} = 1$ $E^o = E^0$. În literatură nu se face întotdeauna o distincție netă între E^0 și E^o , dar se indică condițiile experimentale.

Dacă în procesul redox participă și protonii, în expresia potențialului de electrod va apare și concentrația ionilor de hidrogen. Pentru semireacția generală:



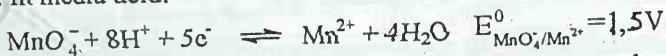
ecuația lui Nernst are forma:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox][H^+]^q}{[red]} = E^o + \frac{0,059}{n} q \log [H^+] + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} =$$

$$E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot q \cdot pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

E^o potențial redox condițional funcție de pH.

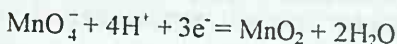
De exemplu puterea oxidantă a $KMnO_4$ depinde de pH-ul soluției. În mediu acid:



Când $[H^+] = 1M$ $E^o = E^0 = 1,5V$; iar pentru $[H^+] = 10^{-5} M$

$$E^0 = E^0 - \frac{0,059 \cdot 8 \cdot 5}{5} = 1,038V$$

În mediu slab acid sau neutru:



$$\text{La pH} = 7 \quad E^0 = E^0 - \frac{0,059 \cdot 4 \cdot 7}{3} = 0,96V$$

Prin modificarea pH-ului și anume la creșterea lui, deci micșorarea acidității valoarea potențialului redox condițional scade și implicit scade puterea oxidantă a KMnO_4 .

E^0 este utilizat frecvent de către biochimisti. Deoarece în interiorul celulelor vii pH-ul este apropiat de 7, aplicarea potențialului de reducere de la pH = 0 nu este corectă, iar rezultatele calculelor vor fi eronate. Astfel la pH = 0 acidul ascorbic (vitamina C) este un reducător mai puternic decât acidul succinic. La pH = 7 ordinea se inversează. De aceea în biochimie se operează cu potențialul formal E^0 care se aplică la pH = 7 (tab. 40)

Tabelul 40. Potențialele de reducere standard pentru unele sisteme biologice ^{a)}

Sistemul	$E^0(\text{pH}=0 \text{ la } 30^\circ\text{C})$ (volți)	$E^0(\text{pH}=7,0 \text{ la } 30^\circ\text{C})$ (volți)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+ 1,229	+ 0,816
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771	+ 0,771
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 0,652	+ 0,652
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+ 0,536	+ 0,536
Citocrom-a $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{citocrom} - \text{a Fe}^{2+}$	+ 0,290	+ 0,290
Citocrom-c $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{citocrom} - \text{c Fe}^{2+}$	-	+ 0,250
2,6 Diclorofenolindofenol + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ 2,6-diclorofenolindofenol redus	-	+ 0,22
Dehidroascorbat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ ascorbat	+ 0,390	+ 0,060
Fumarat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ succinat	+ 0,433	+ 0,031
Albastru de metilen + $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow$ leuco albastru de metilen H^+	+ 0,532	+ 0,011
FAD + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ FAD 2H	-	- 0,06
Oxalacetat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ malat	+ 0,330	- 0,102
Piruvat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ lactat	+ 0,224	- 0,190
(Cist - S_2) ₂ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ 2 glutation SH	-	- 0,22
(Glutation - S_2) ₂ + $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow$ 2 cisteină SH	-	- 0,23
Safranină - T + $2\text{e}^- \rightarrow$ leucosafranină - T	- 0,235	- 0,289
Acetoacetat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ L-β-hidroxibutirat	-	- 0,293
($\text{C}_6\text{H}_5\text{I}_2$) ₂ + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	-	- 0,30
DPN + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ DPNH (H^+)	- 0,107	- 0,320
Xantină + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ hipoxantină + H_2O	-	- 0,371
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow$ H_2	+ 0,000	- 0,420
Gluconat + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow$ glucoză + H_2O	-	- 0,45

^{a)} Pentru aceste sisteme biologice, în mod uzual, condițiile standard sunt diferite printr-un pH = 7.

7.1.4. DEPENDENȚA POTENȚIALULUI REDOX DE TEMPERATURĂ

Trecând la baza de logaritmi zecimali și introducând valorile constantelor se obține:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,303 \cdot 8,314T}{96.487 \cdot n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E^{\circ} + \frac{0,0001984T}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Deci potențialul redox este dependent de temperatură; valorile constantei $2,303 \text{ RT/F}$ la diferite temperaturi sunt tabelate (de exemplu: $0^{\circ}\text{C} - 0,054197$; $20^{\circ}\text{C} - 0,058165$; $25^{\circ}\text{C} - 0,059157$; $50^{\circ}\text{C} - 0,064118$; $100^{\circ}\text{C} - 0,0741038$)

La temperatura standard 25°C ecuația lui Nernst va avea forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (382)$$

7.1.5. DEPENDENȚA POTENȚIALULUI DE CONCENTRAȚIA SPECILOR DIN SISTEM.

Conform ecuației lui Nernst potențialul redox se modifică odată cu creșterea, sau scăderea concentrației formei oxidate sau reduce. Dacă:

$$[\text{ox}] + [\text{red}] = C$$

adică: $[\text{ox}] = C - [\text{red}]$; $[\text{red}] = C - [\text{ox}]$

fracțiunea substanței în formă oxidată, respectiv redusă va fi:

$$\alpha_{\text{ox}} = \frac{[\text{ox}]}{C}, \quad \alpha_{\text{red}} = \frac{[\text{red}]}{C} \quad \text{iar} \quad \alpha_{\text{ox}} + \alpha_{\text{red}} = 1 \quad (383)$$

Ecuația lui Nernst devine:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}} \quad (384)$$

$$\text{de unde: } \log \frac{\alpha_{\text{ox}}}{\alpha_{\text{red}}} = \frac{n(E - E^{\circ})}{0,059} = \delta$$

Se exprimă α funcție de δ și se obține:

$$\alpha_{\text{ox}} = \frac{1}{1 + 10^{-\delta}} \quad \text{și} \quad \alpha_{\text{red}} = \frac{1}{1 + 10^{\delta}}$$

iar prin înlocuirea în (384) se obține ecuația lui Nernst în forma:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{1}{\alpha_{\text{red}}} - 1 \right) = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{1}{\alpha_{\text{ox}}} - 1 \right) \quad (385)$$

Această relație redă dependența lui E de α (funcție de distribuție) și este ilustrată pentru diferite sisteme redox în fig. 55.

Se observă că toate curbele trec prin punctele $\alpha_{ox} = \alpha_{red} = 0,5$ și $E = E^0$. Din (358) se deduce că E variază numai cu $0,12/n$ V, dacă α_{ox} variază între 0,1 și 0,9 (respectiv α_{red} între 0,9 și 0,1).

În consecință valoarea potențialului redox depinde în primul rând de potențialul redox normal și numai într-o măsură mult mai mică de concentrația (activitatea) speciilor din sistem. De aceea puterea oxidantă sau reducătoare a diverselor sisteme redox se poate aprecia calitativ, după valoarea potențialelor redox normale.

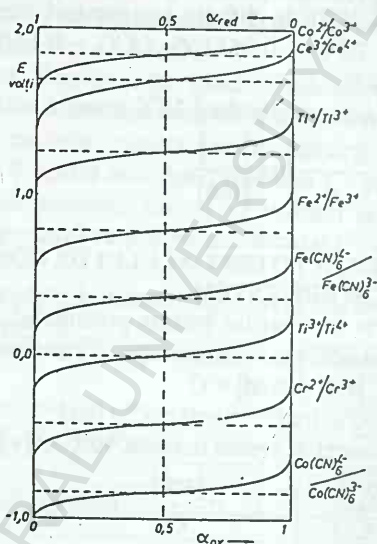


Fig. 55. Dependenta între E și α_{ox}

Dacă numai una din forme poate să reacționeze cu viteză apreciabilă fie ca oxidant, fie ca reducător, sistemele redox sunt ireversibile. Astfel în cazul sistemelor Me/Me^{n+} de exemplu Zn/Zn^{2+} activitatea formei reduse fiind constantă, numai forma oxidantă este determinantă pentru potențial.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log [ox] \quad (386)$$

În mod analog, dacă numai forma redusă participă la reacție cu viteză măsurabilă este determinantă pentru potențial:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log [red] \quad (387)$$

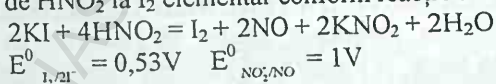
Din sistemele redox ireversibile fac parte: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/2\text{CO}_2$; $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$. Potențialul normal (standard) se referă în cazul relațiilor de mai sus la $[\text{ox}] = 1$ respectiv $[\text{red}] = 1$.

Noțiunea de potențial redox, definită față de electrodul normal de hidrogen permite compararea capacității redox și în privința oxidării hidrogenului la ioni de hidrogen (când $a_{\text{H}} = 1$). Dacă potențialul redox este pozitiv sistemul este un oxidant mai puternic decât H^+ . Un potențial redox negativ denotă că sistemul respectiv este un reducător mai puternic decât hidrogenul. Funcție de valoarea lui E^0 s-a stabilit o scară oxidanților și a reducătorilor (tab. 41).

Tabelul 41. Scară oxidanților și a reducătorilor.

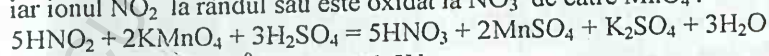
Sistemul redox		E^0 volți	Caracterul
Forma oxidantă	Forma redusă		
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$		- 2,92	cel mai puternic reducător
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$		- 2,714	reducători puternici
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$		- 2,37	
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$		- 1,66	
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$		- 0,763	
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$		- 0,136	
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$		- 0,126	referință arbitrară
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$		0	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$		0,337	oxidanți puternici
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$		0,771	
$\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$		1,229	
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$		1,36	
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$		1,7	
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}$		2,87	cel mai puternic oxidant

Noțiunile de “oxidant” sau “reducător” sunt relative: au o semnificație concretă numai în funcție de un sistem redox de comparare. Când într-o soluție se găsesc în același timp două sisteme care ar putea funcționa ca oxidant sau reducător, sistemul cu potențial redox normal mai mare va oxida pe cel cu potențial redox mai mic. De exemplu I^- este oxidată de HNO_2 la I_2 elementar conform reacției:



$$E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,53\text{V} \quad E^0_{\text{NO}_2/\text{NO}} = 1\text{V}$$

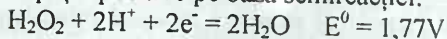
iar ionul NO_2^- la rândul său este oxidat la NO_3^- de către MnO_4^- .



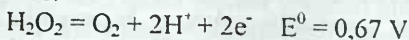
$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 0,33\text{V} \quad E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,5\text{V}$$

O altă condiție ca un asemenea sistem să reacționeze este ca viteza de reacție să fie suficient de mare.

Apa oxigenată este un oxidant față de sistemele cu potențiale redox mai puțin pozitive pe baza semireacției:



dar poate funcționa ca reducător față de sistemele cu potențialele redox mai pozitive:



7.2. ROLUL ELECTRONULUI ÎNTR-UN PROCES REDOX

7.2.1. ELECTRONUL HIDRATAT ($\text{e}^- \text{aq}$)

Electronul hidratat a fost decelat de radiochimisti în anul 1958. Până atunci s-a crezut în singura specie reducătoare din apa iradiată cu raze X, Y sau electroni, este hidrogenul. Unele anomalii în mecanismul acestor reacții au dus la concluzia că alături de hidrogen trebuie să existe o specie mai reducătoare decât hidrogenul, care s-a dovedit a fi electronul hidratat ($\text{e}^- \text{aq}$).



Electronul hidratat este un agent reducător mai energic decât hidrogenul atomic, potențialul său normal redox $-2,77\text{V}$ îl situează în seria potențialelor redox după Na și înaintea Sr. $\text{e}^- \text{aq}$ și H constituie un cuplu acido-bazic în care primul fiind mai reducător este baza conjugată a celui de al doilea.

În 1966 Walker a evidențiat că în reacția dintre Na metallic și apă apare ca produs primar electronul hidratat:



Electronul hidratat este un ion puternic colorat, și poate fi detectat în concentrații foarte mici (10^{-9}M). Neavând masă moleculară, electronul hidratat se transformă cu ușurință, ceea ce explică marea lui reactivitate și stabilitate redusă (viață medie $10^{-2}\text{ }\mu\text{s}$).

Electronul hidratat este agentul reducător cel mai energic al apei. Valoarea timpului de înjumătățire depinde de pH-ul soluției așa încât prin variația pH-ului se poate prelungi viața electronului hidratat încât la $\text{pH} > 9,6$ viața medie să atingă ordinul milisecundelor.

7.2.2. ELECTRONUL CA PARTICIPANT AL REACȚIEI REDOX

Electronul este un participant efectiv al reacțiilor de oxido-reducere. Încălzind un metal la temperatură ridicată el cedează electroni trecând din forma atomică în forma de ioni pozitivi. Cedarea electronilor se face treptat. De exemplu la încălzirea calciului metallic la început pierde doar un electron.



Dacă electronul este un participant efectiv al reacției se poate aplica echilibrului legea acțiunii maselor și se ține cont de concentrația electronilor sau de presiunile parțiale ale participanților (p).

$$K_c = \frac{[Ca^+][e^-]}{[Ca]} \quad \text{sau} \quad K_p = \frac{p_{Ca^+} p_{e^-}}{p_{Ca}}$$

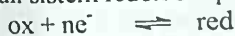
Notând cu α , gradul de disociație:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

α se poate determina de exemplu prin metode optice și astfel se află valoarea lui K_p . K_p se poate deduce teoretic (termodinamic) și s-a constatat o bună concordanță între valoarea teoretică și cea determinată experimental. Rezultă că legea acțiunii maselor se poate aplica la echilibrul de mai sus, electronul este un participant efectiv al reacției, care intră în reacție cu concentrația sa bine definită. Se poate vorbi de o concentrație a electronilor în aceste reacții de oxido-reducere similar cu concentrația oricărei alte substanțe care participă la reacție.

7.2.3. pe

Dacă vom considera reacțiile redox care au loc în mediu apos și anume un sistem redox simplu de tipul:



constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[red]}{[ox][e]^n} \quad (388)$$

$[e]$ reprezintă activitatea electronilor din soluție, noțiune introdusă de Jorgensen (1945). Cu cât valoarea lui K este mai mare, $[red]$ este mai mare, deci reacția puternic deplasată la dreapta, aceasta însemnând o putere mare de oxidare a sistemului, care poate fi caracterizată prin pe care este logaritmul cu semn schimbat al activității electronilor.

$$-\log [e] = pe \quad (389)$$

Dacă pH-ul caracterizează mediul din punct de vedere al proprietăților acido-bazice, pe se referă la proprietățile redox și anume cu cât pe este mai mare, cu atât puterea oxidantă a mediului este mai mare. Expresia corespunzătoare pentru pe se obține prin logaritmare:

$$pe = \frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad (390)$$

Primul termen al ecuației reprezintă activitatea de electroni standard a sistemului.

$$pe^0 = \frac{1}{n} \log K \quad (391)$$

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad (329)$$

Dacă vom considera ecuația lui Nernst și împărțim fiecare termen prin 0,059 se obține:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \quad \frac{E}{0,059} = \frac{E^0}{0,059} + \log \frac{[ox]}{[red]}$$

rezultă că:

$$pe = \frac{E}{0,059} \quad (393) \quad \text{iar} \quad pe^0 = \frac{E^0}{0,059} = \frac{1}{n} \log K \quad (394)$$

realizându-se legătura cu potențialul și potențialul normal pentru pe respectiv pe^0 . Dacă la reacția inițială participă și ioni de hidrogen:

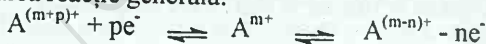


ecuația de mai sus se modifică corespunzător:

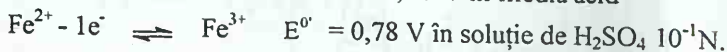
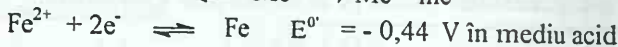
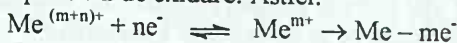
$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} - \frac{q}{n} pH \quad (395)$$

7.3. AMFOLIȚI REDOX

Amfolitul redox este o substanță care poate atât să primească cât și să cedeze electroni, deci poate funcționa atât ca oxidant cât și ca reducător. Comportarea unui amfolit redox poate fi reprezentată prin următoarea reacție generală:



Un amfolit redox poate funcționa, după condițiile în care se găsește în modul caracteristic a două sisteme redox, fiecare cu un anumit potențial normal. Unii amfoliți pot reacționa reversibil ca reducători și ireversibil ca oxidanți ca de ex. sărurile tuturor metalelor care pot avea o treaptă superioară de oxidare. Astfel:



Comportarea amfoliților care nu ajung la forma elementară constituie o problemă importantă din punct de vedere analitic, deoarece dozarea unor elemente se bazează tocmai pe această comportare a lor.

7.4. STABILITATEA SISTEMELOR REDOX ÎN APĂ

Din expresia potențialului redox :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \text{ rezultă:}$$

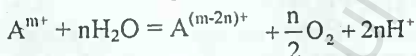
a) pentru cazul unui oxidant pur, deci pentru $[\text{red}] = 0$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{0} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \infty = +\infty \text{ V}$$

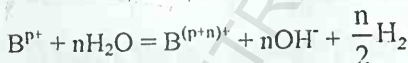
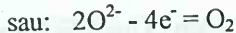
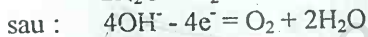
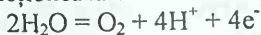
b) pentru cazul unui reducător pur, deci $[\text{ox}] = 0$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{0}{[\text{red}]} = E^0 + 0,059 \log \frac{1}{\infty} = E^0 - \log \infty = -\infty \text{ V}$$

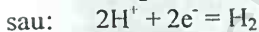
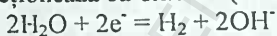
În mod evident acestea sunt cazuri imposibile, deoarece când potențialul crește sau scade sub o anumită valoare ia naștere o reacție redox între sistemul respectiv și apă, de forma:



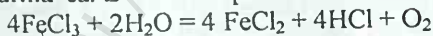
Apa funcționează ca reducător (se oxidează).



Apa funcționează ca oxidant (se reduce)

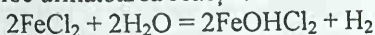


Într-o soluție în care ar fi numai sare ferică deci $[Fe^{2+}] = 0$ și în care ar urma ca: $E = +\infty \text{ V}$ apa va reduce ionul Fe^{3+} după reacția:



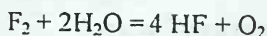
și astfel apare ionul Fe^{2+} până la o asemenea concentrație, la care puterea oxidantă a sistemului ajunge să egaleze puterea de reducere a apei.

Într-o soluție ce ar conține numai sare feroasă potențialul ar urma să aibă valoarea $-\infty \text{ V}$ și de aceea apa intervine cu proprietățile oxidante, până când din cauza apariției ionului Fe^{3+} potențialul redox al sistemului $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ va egala potențialul redox al apei. Într-o asemenea soluție ar avea loc următoarea reacție.

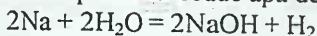


Deci în soluții apoase este cu neputință să existe în soluții oxidanți puri sau reducători puri, chiar în soluții foarte diluate.

Se cunoaște că oxidanții puternici descompun apa cu degajare de oxigen:



iar reducătorii puternici reduc apa de degajare de H_2 .



7.5. ECHIVALENTUL-GRAM ÎN REACȚIILE REDOX

În reacțiile redox echivalentul-gram se definește ca fiind cantitatea de substanță care primește sau pierde un electron-gram, adică $5,49 \cdot 10^{-4}$ g electroni.

Se consideră o reacție redox, de exemplu:

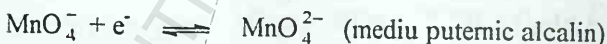


Reacția decurge în mediu puternic acid. Așadar o moleculă gram de KMnO_4 adică $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule vor reacționa cu $5 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ electroni. Deci dacă o moleculă gram de KMnO_4 reacționează cu $5 \cdot 5,49 \cdot 10^{-4} = 5$ electroni gram, un electron gram va reacționa cu a 5-a parte, deci $\frac{\text{KMnO}_4}{5} = \frac{158,038}{5} = 31,607$ g.

Dacă reacția cu permanganat se produce în mediu slab acid sau alcalin:

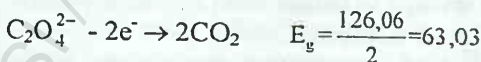


echivalentul gram se modifică și anume: $\frac{\text{KMnO}_4}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,26$ g



$$E_g = \frac{\text{KMnO}_4}{1} = 158,03$$

Pentru ionul $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ care în reacția cu permanganatul în mediu puternic acid prin intermediul a doi electroni trece în forma oxidată CO_2 :



7.6. SOLUȚII TAMPON REDOX.

O soluție tampon redox este aceea care poate reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii și se opune la variațiile mari ale potențialului, odată cu adaosul acestora. O asemenea soluție trebuie să conțină atât un reducător, care să furnizeze electroni oxidantului care se adaugă, cât și un oxidant care să poată primi electroni de la reducătorul ce se adaugă. Toate soluțiile sistemelor redox reversibile sunt soluții tampon

redox, astfel că soluțiile ce conțin: $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; $\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$; $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ sunt soluții tampon redox, deoarece pot reacționa atât cu oxidanții cât și cu reducătorii.

Puterea de tamponare redox a unei soluții se poate exprima ca și în cazul soluțiilor acido-bazice prin indice de tamponare, care se exprimă prin raportul dintre adaosul de oxidant sau reducător B, exprimat în echivalenți gram la litru și variația corespunzătoare a potențialului.

$$\rho = \frac{dB}{dE} \quad (396)$$

Astfel o soluție de sare ferică și feroasă de concentrații egale (10^{-1} M) va avea potențialul: $E = E'_0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,78 \text{ V}$

deoarece $E'_0 = 0,78 \text{ V}$ (în H_2SO_4 n)

a) Dacă în această soluție se adaugă o soluție 10^{-1} N KMnO_4 , astfel încât concentrația sării feroase să scadă cu 10%, atunci $[\text{Fe}^{2+}] = 8,18 \cdot 10^{-2}$ și $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-1}$ și deci:

$$E = 0,78 + 0,058 \log \frac{10^{-1}}{8,18 \cdot 10^{-2}} = 0,785 \text{ V}$$

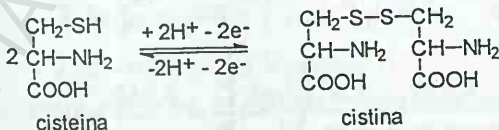
b) Dacă se adaugă un reducător, de exemplu o soluție 10^{-1} N de SnCl_2 astfel încât concentrația sării ferică să scadă cu 10% atunci $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-1}$ și $[\text{Fe}^{3+}] = 8,18 \cdot 10^{-2}$ și :

$$E = 0,78 + 0,058 \log \frac{8,18 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 0,775 \text{ V}$$

Prin urmare pentru o variație a concentrației celor două forme oxidată și redusă de 20% potențialul a variat numai cu 0,01 V.

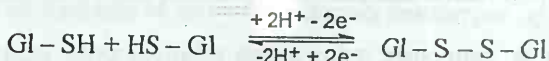
Puterea tamponului redox este maximă pentru concentrații egale ale celor două forme, ceea ce se poate demonstra ușor.

În procesele biochimice sistemele tampon redox reglează rH-ul (vezi cap.7.9.1) la valori optime de desfășurare a proceselor metabolice la nivel celular. De exemplu cuplul cisteină-cistină joacă un rol important în procesele de oxido-reducere celulară (în respirație) unde cisteina este donorul, iar cistina acceptorul de hidrogen:

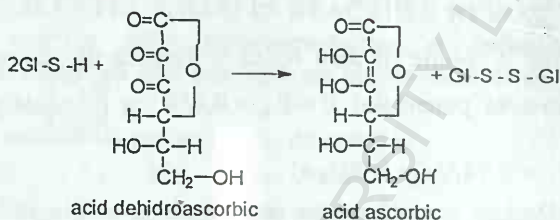


Foarte important este glutathionul (G1 - SH) un tripeptid provenit de la acid glutamic, cisteină și glicocol, care în diverse procese redox ale

organismelor vii îndeplinește rolul de transfer intermediar al hidrogenului (trece cu ușurință din forma oxidată în redusă și invers)



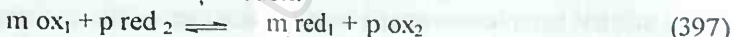
Astfel acidul dehidroascorbic poate fi trecut în acid ascorbic (forma activă a vitaminei C) prin intermediul glutatoniului implicat în procesul de hidrogenare.



Sistemele redox biochimice au rol de protecție a întregii activități ce are loc în celulele vii.

7.7. CONSTANTA DE ECHILIBRU REDOX

Considerând reacția redox:



Constanta de echilibru redox este:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p} \quad (398)$$

Semireacțiile corespunzătoare și potențialele redox sunt:

$$m \text{ ox}_1 + m \text{ pe}^- \rightleftharpoons m \text{ red}_1 \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{mp} \cdot \log \frac{[\text{ox}_1]^m}{[\text{red}_1]^m}$$

$$p \text{ red}_2 \rightleftharpoons p \text{ ox}_2 + m \text{ pe}^- \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{mp} \cdot \log \frac{[\text{ox}_2]^p}{[\text{red}_2]^p}$$

$$E_1^0 + \frac{0,059}{mp} \cdot \log \frac{[\text{ox}_1]^m}{[\text{red}_1]^m} = E_2^0 + \frac{0,059}{mp} \cdot \log \frac{[\text{ox}_2]^p}{[\text{red}_2]^p}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[\text{ox}_2]^p [\text{red}_1]^m}{[\text{red}_2]^p [\text{ox}_1]^m} = \frac{0,059}{mp} \log K$$

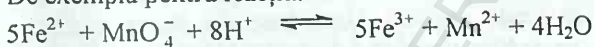
$$\log K = \frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \quad (399)$$

Se observă că valoarea constantei de echilibru este cu atât mai mare, respectiv echilibrul este cu atât mai mult deplasat spre dreapta, cu cât diferența între potențialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacția redox este mai mare și cu cât numărul de electroni implicați este de asemenea mare.

Dacă la reacția redox participă și H^+ relația de calcul pentru constanta de echilibru este asemănătoare, numai că se înlocuiește E_1^0 și E_2^0 cu E_1^0 și E_2^0 , adică potențialele normale redox condiționale funcție de pH.

De exemplu pentru reacția:



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,5 \text{ V} \quad E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$$

$$K = 10^{\frac{5(1,5-0,77)}{0,059}} = 10^{64,65}$$

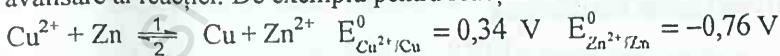
Echilibrul acestei reacții este puternic deplasat la dreapta datorită valorii mari a lui K. Reacția este practic totală și este utilizată pentru determinarea Fe^{2+} cu MnO_4^- și invers.

Dacă la semireacție participă același număr de electroni "n" atunci în expresia constantei mp se înlocuiește cu n.

Gradul de avansare al reacției este dat de diferența între potențialele standard care se numește potențial de reacție:

$$E_r^0 = E_1^0 - E_2^0$$

O valoare pozitivă pentru E_r^0 denotă că reacția are loc spontan în forma redată în ecuație, mărimea lui E_r^0 fiind un indiciu pentru gradul de avansare al reacției. De exemplu pentru reacția:



$$E_r^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V (sens 1)}$$

$$E_r^0 = -0,76 - 0,34 = -1,1 \text{ V (sensul 2)}$$

Reacția nu poate avea loc în sensul 2. Mărimea constantei K indică posibilitatea ca reacția să aibă loc, nu dă indicații asupra vitezei cu care echilibrul se stabilește în realitate, deoarece viteza nu depinde în mod exclusiv de diferența între potențialele normale. Catalizatorii, ridicarea temperaturii pot accelera stabilirea echilibrului.

7.8. ECHILIBRE COMPETITIVE

Puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem, după cum reiese din ecuația lui Nernst (378) depinde de doi factori:

- potențialul normal, care este o caracteristică chimică a fiecărui sistem;
- raportul activității speciilor care formează cuplul redox; orice factor care influențează valoarea activităților va influența valoarea potențialului redox al sistemului și uneori este foarte însemnată. Factorii care pot modifica potențialul redox sunt: influența ionilor străini (a forței ionice a mediului), influența pH-ului, a complexanților, a unor precipitări (respectiv echilibre competitive protolitice, de complexare, de precipitare). Influența se reflectă în valoarea potențialului redox formal ($[ox] = [red]$), care este o constantă condițională notată cu E^0 .

7.8.1. ECHILIBRE COMPETITIVE DE PRECIPITARE

Odată cu precipitarea unui a dintre participanții la reacția redox, concentrația sa scade implicit. Dacă precipită forma oxidată valoarea potențialului va scădea deoarece scade $[ox]$, iar dacă precipită forma redusă, potențialul crește deoarece $[red]$ scade.

Pentru cuplul $ox + ne^- \rightleftharpoons red$, ecuația lui Nernst este:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Dacă forma ox este componentul unui precipitat greu solubil de forma oxA , cu produsul de solubilitate $K_s^{ox} = [ox][A]$, concentrația la echilibru a formei ox este $[ox] = K_s^{ox}/[A]$, iar potențialul redox este:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \left\{ \log \frac{K_s^{ox}}{[A]} + \log \frac{1}{[red]} \right\}$$

dacă $[A] = 1$, potențialul formal al sistemului este:

$$E_{K_s}^0 = E^0 + \frac{0,059}{n} \log K_s^{ox} \quad (400)$$

În mod analog se poate deduce relația corespunzătoare, pentru cazul când forma red precipită:

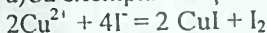
$$E_{K_s}^0 = E^0 - \frac{0,059}{n} \log K_s^{red} \quad (401)$$

sau când ambele forme sunt antrenate în precipitate:

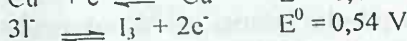
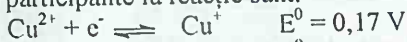
$$E_{K_s}^0 = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{K_s^{ox}}{K_s^{red}} \quad (402)$$

De obicei nu se ia în considerare efectul tăriei ionice și de aceea E^0 se înlocuiește cu E^0 din tablele.

a) Ca exemplu reacția de oxidare a iodurilor de către ionul cupric:



Se formează CuI un precipitat greu solubil cu $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Cele două sisteme participante la reacție sunt:



Reacția de mai sus servește la dozarea sărurilor cuprice și se adaugă un exces mare de iodură alcalină. Dacă considerăm inițial concentrația soluției de $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$ și că sarea cuprică poate fi impurificată cu urme de $[\text{Cu}^+] = 10^{-8} \text{ M}$ se obține.

$$E = 0,17 + 0,059 \log \frac{10^{-2}}{10^{-8}} = 0,524 \text{ V}$$

Admițând că inițial concentrația I^- este $0,1 \text{ M}$ și că este impurificată cu urme de $[\text{I}_2] = 10^{-8} \text{ M}$.

$$E = 0,54 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-8}}{(10^{-1})^2} = 0,363 \text{ V}$$

Reacția se declanșează deoarece potențialul redox al soluției iodură este mai mic decât al soluției de sare cuprică. În soluția de I^- concentrația de sare cuproasă formată chiar la început va fi:

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

(s-a considerat concentrația I^- nemodificată, deoarece în reacția cu Cu^{2+} , cantitatea implicată este nesemnificativă). Considerând de asemenea concentrația Cu^{2+} neschimbată se obține:

$$E = 0,17 + 0,059 \log \frac{10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-11}} = 0,62 \text{ V}$$

Încât imediat după începerea reacției, sistemul $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ devine și mai oxidant față de iodură și reacția continuă. Pe măsură însă ce reacția are loc, scade concentrația Cu^{2+} și crește concentrația I_2 , încât la un moment dat potențialele celor două sisteme redox se egalează și reacția se oprește.

Reducerea ionului Cu^{2+} de către ionul I^- are loc cantitativ, deși $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,17 \text{ V} < E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ V}$. Acest proces are loc, deoarece Cu^+ precipită sub formă de CuI și practic are loc o inversare a sensului reacției:

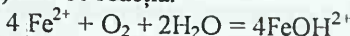
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = 0,17 + 0,059 \log \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,789 \text{ V}$$

Deoarece $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0$ va avea loc reacția pentru care constanta de echilibru redox este:

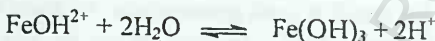
$$\log K = \frac{2(0,789 - 0,54)}{0,059} = 8,44 \quad K = 2,7 \cdot 10^8$$

b) Alteori modificarea pH-ului soluției are ca urmare formarea unor hidroxizi greu solubili și un astfel de exemplu se poate considera efectul combinat al precipitării cu cel al pH-ului.

Sărurile feroase sunt mai stabile față de oxigen în soluție puternic acidă, decât în soluție slab acidă. În soluția slab acidă a unei sări feroase (pH $\approx$ 4) are loc reacția:



și cum la acest pH sarea ferică va precipita din cauza hidrolizei după reacția:

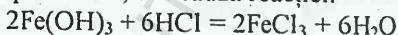


rezultă că în soluție, concentrația ionului Fe^{3+} nu poate crește la valoarea la care potențialul de oxidare al sistemului $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

egalează pe acela al oxigenului și în consecință în aceste condiții de aciditate: pH slab acid, neutru sau alcalin sărurile feroase se oxidează ușor la săruri ferică.

Deoarece în urma reacției de hidroliză rezultă H^+ , oxidarea va avea loc până când, din cauza reacției:



concentrația Fe^{3+} va fi suficient de mare pentru ca puterea de oxidare a sistemului: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ să o egaleze pe cea a oxigenului.

Să considerăm o soluție, care conține un amestec de sare feroasă și ferică într-un mediu bazic realizat prin adăugare de NaOH, când vor precipita $\text{Fe}(\text{OH})_2$ și $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Produsele de solubilitate sunt pentru $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_s = 3,8 \cdot 10^{-38}$ iar pentru $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$, iar concentrația Fe^{3+} și Fe^{2+} se calculează astfel:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}}{[\text{OH}^-]^3} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}}{[\text{OH}^-]^2}$$

încât potențialul redox va fi:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)} [\text{OH}^-]^3}{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)} [\text{OH}^-]^2} = E^0 + 0,059 \log \frac{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}}{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}} \cdot \frac{1}{[\text{OH}^-]} =$$

$$E^0 + \log \frac{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_3)}}{K_{s(\text{Fe}(\text{OH})_2)}} + 0,059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} = E^0 + 0,059 \log \frac{1}{[\text{OH}^-]} =$$

$$E^0 + 0,059 \text{pOH} = E^0 + 0,059 (14 - \text{pH}) = E^0 + 0,826 - 0,059 \text{pH}$$

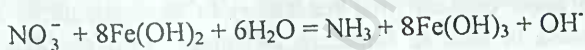
$$E^0 = 0,78 + 0,059 \log \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{4,8 \cdot 10^{-16}} = -0,43 \text{ V}$$

respectiv: $E^0 = -0,43 + 0,826 = 0,396 \text{ V}$

iar la pH = 13 ($\text{NaOH} = 10^{-1} \text{ M}$)

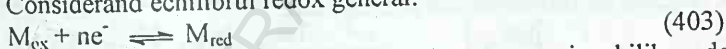
$$E = 0,396 - 0,059 \cdot 13 = 0,396 - 0,767 = -0,371 \text{ V}$$

deci soluția de sare feroasă în mediu alcalin devine reducător puternic, putând reduce cu ușurință azotații la amoniac conform reacției:



7.8.2. ECHILIBRE COMPETITIVE DE COMPLEXARE

Considerând echilibrul redox general:



acesta poate fi influențat de existența simultană a unui echilibru de complexare competitiv:



care poate angaja fie forma oxidată M_{ox} , fie forma redusă M_{red} a cuplului redox. Se disting următoarele situații:

a) Forma oxidată a cuplului redox complexează cu ligandul.

Pentru cuplul:



potențialul redox în absența ligandului L este:

$$E = E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{M}^{n+}] \quad (405)$$

$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0$ reprezintă potențialul formal al cuplului. În absența ligandului $[\text{M}^{n+}] = C_{\text{M}}$, iar potențialul redox este:

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_M \quad (406)$$

Dacă M^{n+} formează cu ligandul L o serie de complecși ML , $ML_1 \dots \dots ML_n$ fracțiunea ionilor metalici necomplexată va fi:

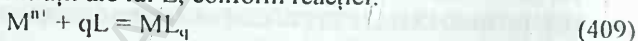
$$\alpha_0^L = \frac{[M^{n+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \dots \beta_n [L]^n} \quad (407)$$

$\beta_1, \beta_2 \dots \dots \beta_n$ fiind constantele de formare cumulative. În consecință $[M^{n+}] = \alpha_0^L \cdot C_M$ iar potențialul:

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_0^L + \frac{RT}{nF} \ln C_M \quad (408)$$

Dacă se cunosc constantele de formare succesive și $[L]$ se poate calcula α_0^L și apoi potențialul. Invers se poate determina potențialul de electrod pentru diferite concentrații ale lui L, α_0^L se poate determina pentru fiecare $[L]$ apoi constantele de formare.

Deoarece $\alpha_0^L < 1$, la complexare E devine mai negativ, M^{n+} devenind mai puțin oxidant (mai reducător) în prezența lui L. Un caz simplu este acela în care se formează un singur complex ML_q într-un interval de concentrații ale lui L, conform reacției:



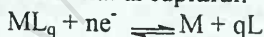
Constanta de formare a complexului este:

$$K_q = \frac{[ML_q]}{[M^{n+}][L]^q} \text{ de unde } [M^{n+}] = \frac{[ML_q]}{K_q \cdot [L]^q}$$

Introducând în relația 406 $[M^{n+}]$ se obține pentru E expresia:

$$E = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K_q - q \frac{RT}{nF} \ln [L] + \frac{RT}{nF} \ln [ML_q]$$

Potențialul formal al cuplului:



va fi:

$$E_{ML_q/M}^{\circ} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K_q - q \frac{RT}{nF} \ln [L] \quad (410)$$

iar potențialul devine:

$$E = E_{ML_q/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [ML_q] \quad (411)$$

$E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_q$ se poate calcula K_q , valoarea potențialului formal fiind cunoscută (fig. 5.6). Și în acest caz complexarea are ca efect scăderea potențialului redox al sistemului.

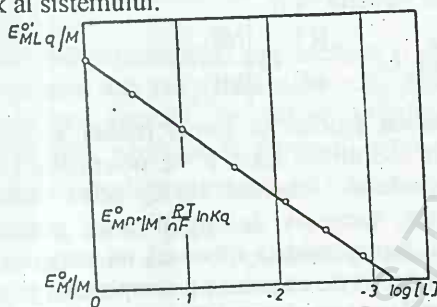


Fig. 5.6 Reprezentarea grafică a dependenței $\log [L]$ de $E_{MLq/M}^0$

b) Dacă complexează numai forma redusă se pot deduce relațiile corespunzătoare urmând același raționament. Efectul complexării se concretizează în creșterea potențialului redox al sistemului care devine mai oxidant.

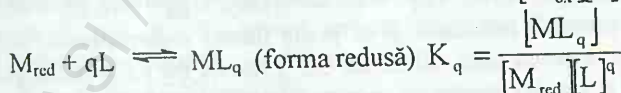
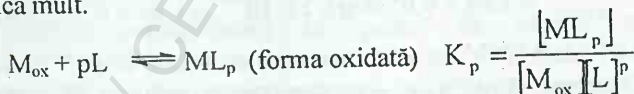
c) Ambele forme M_{ox} și M_{red} formează complecși cu ligandul L.

$$\alpha_{ox}^L = \frac{[M_{ox}]}{C_{M_{ox}}} \quad \alpha_{red}^L = \frac{[M_{red}]}{C_{M_{red}}}$$

Înlocuind M_{ox} și M_{red} în ecuația lui Nernst pentru cuplul 403 se obține:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{ox}^L}{\alpha_{red}^L} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{M_{ox}}}{C_{M_{red}}} \quad (412)$$

Dacă complecșii se formează într-o singură etapă problema se simplifică mult.



Cuplul redox considerat este:



și înlocuind valorile lui M_{ox} și M_{red} din constantele de formare în ecuația lui Nernst, potențialul redox al cuplului va fi:

$$E = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_p}{K_q} - (p-q) \frac{RT}{nF} \ln [L] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ML_p]}{[ML_q]}$$

Potențialul formal al sistemului este:

$$E_{ML_p/ML_q}^0 = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_p}{K_q} - (p-q) \frac{RT}{nF} \ln[L]$$

iar ecuația finală valabilă va fi:

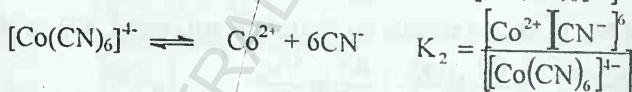
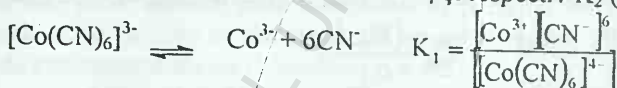
$$E = E_{ML_p/ML_q}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ML_p]}{[ML_q]} \quad (414)$$

Dacă forma oxidată și forma redusă formează complecși cu același indice de coordinare adică $p = q$, potențialul redox nu variază cu concentrația ligandului. Raportul K_p/K_q adică stabilitatea relativă a complexilor este esențială la modificarea potențialului redox al sistemului. Dacă forma oxidată formează un complex mai stabil atunci potențialul redox descrește ca urmare a complexării și invers.

De exemplu pentru sistemul $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$, $E^0 = 1,84$ V și

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$$

Dacă în soluția unei sări de Co^{2+} care conține și Co^{3+} se adaugă KCN se formează ambii complecși $[Co(CN)_6]^{3-}$ și $[Co(CN)_6]^{4-}$ care pot fi caracterizați prin constantele de instabilitate K_1 și respectiv K_2 ($p = q$)

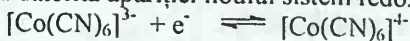


iar raportul $\frac{K_1}{K_2} = 1,23 \cdot 10^{-45}$

$$E_{Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-}}^0 = 1,84 + 0,059 \log 1,23 \cdot 10^{-45} = 1,84 + 0,059(-44,91) =$$

$$1,84 - 2,64 = -0,809V$$

Sistemul: $[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$ are $E^0 = -0,809V$ deci este puternic reducător și se poate ilustra experimental. Adăugând albastru de metilen unei soluții de Co^{3+} , acesta nu va fi redus (nu se va decolora) și aceeași constatare pentru albastru de metilen în prezența CN^- . Adăugând însă soluțiilor de Co^{2+} impurificate cu Co^{3+} , care conțin și albastru de metilen 2 - 3 picături dintr-o soluție de CN^- , soluția se va decolora datorită apariției noului sistem redox:



cu o putere reducătoare mare.

7.8.3. ECHILIBRE COMPETITIVE PROTOLITICE

Influența $[H^+]$ și deci a pH-ului asupra potențialului redox se manifestă în primul rând prin faptul că poate participa nemijlocit la reacțiile redox și este reflectată de potențialul redox formal sau condițional (cap.7.1.3).

În al doilea rând influența pH se manifestă și atunci când specia electroactivă este un acid slab sau o bază slabă, care participă la echilibre protolitice competitive. Funcție de pH-ul soluției, se calculează concentrația speciei care participă la procesul redox prin intermediul funcției α_0^{II} și apoi se introduce în ecuația lui Nernst.

a) Dacă pentru acidul poliprotic H_nA , se consideră A^{n-} forma redusă a sistemului $ox + ne^- \rightleftharpoons A^{n-}$, potențialul redox conform ecuației lui Nernst este:

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \cdot \log[A^{n-}] \quad (415)$$

Concentrația lui A^{n-} la un anumit pH se calculează prin relația $[A^{n-}] = \alpha_0^{II} \cdot C_A$, C_A fiind concentrația totală a speciilor cu A^{n-} . Se introduce valoarea în ecuația lui Nernst ($[ox] = 1$).

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \cdot \log \alpha_0^{II} - \frac{0,059}{n} \cdot \log C_A$$

Potențialul formal al sistemului este:

$$E^o_{II} = E^o - \frac{0,059}{n} \log \alpha_0^{II} \quad (416)$$

iar α_0^{II} se calculează conform

b) Dacă specia electroactivă este ionul unei baze slabe concentrația ei se va calcula utilizând α_0^{OH} .

Pentru exemplificare se poate da efectul sistemului $S^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons S$, deosebit de important în analiza chimică. De asemenea constantele de aciditate corespunzătoare celor două trepte de disociere s-au notat cu pK_1 și pK_2 pentru ambele exemple. Potențialul acestui sistem se calculează astfel:

$$E = -0,5 - 0,029 \log [S^{2-}]$$

Concentrația totală a speciilor cu sulf C este:

$$C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

atunci:

$$[S^{2-}] = C \cdot \alpha_0^{II} = C \cdot \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

K_1 și K_2 fiind constantele de disociere ale H_2S .

$$E = -0,5 - 0,029 \log \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} - 0,029 \log C$$

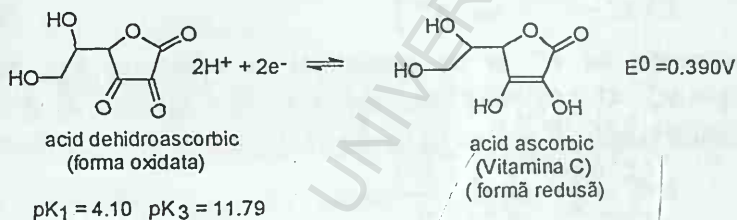
Potențialul formal al sistemului va fi:

$$E_H^0 = -0,5 - 0,029 \log \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

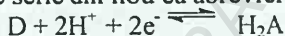
Reprezentarea grafică a E_H^0 funcție de pH este redată în fig. 57a.

Se observă că dreapta (3) arată că $[S^{2-}]$ este independentă de pH ($\alpha_0^H = 1$), dreapta (2) corespunde reacției $S^{2-} \rightarrow S^0$ și panta dreptei este $-0,029 \text{ mV/pH}$, iar dreapta (1) reacției $HS^- + e^- \rightleftharpoons S + H^+$ având panta $-0,059 \text{ mV/pH}$.

Reacția de reducere a acidului dehidroascorbic la acid ascorbic (vitamina C)



se poate scrie din nou cu abrevierile D și respectiv H_2A :



Pentru care ecuația lui Nernst este:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{[H_2A]}{[D][H^+]^2}$$

$$C_D = [D] \text{ iar } [H_2A] = \alpha_H^2 \cdot C_{H_2A}$$

$$\alpha_H^2 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

Prin înlocuirea în ecuația lui Nernst se obține pentru E expresia:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{C_{H_2A}}{C_D}$$

Potențialul redox condițional este:

$$E^0 = E^0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

Înlocuind valorile lui E^0 , K_1 , K_2 și $[H^+] = 10^{-7}$ se obține $E^{0'} = 0,062V$

Figura 57 arată dependența potențialului formal de pH pentru acest exemplu. Potențialul descreește odată cu creșterea pH-ului până când $pH = pK_2$. Peste pK_2 , A^{2-} este forma dominantă a acidului ascorbic și protonii nu sunt implicați în reacția redox încât potențialul devine independent de pH.

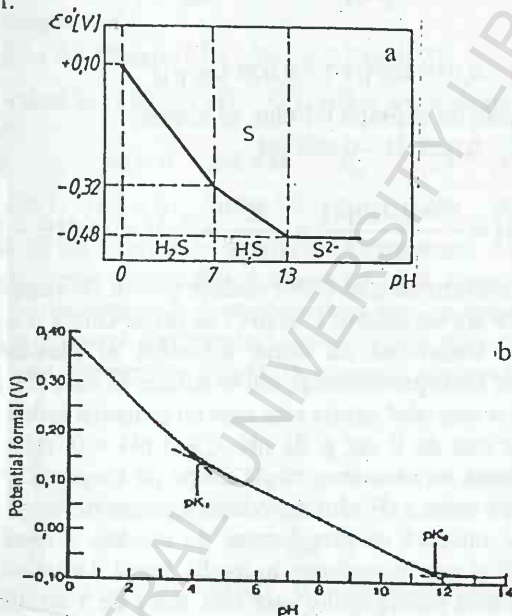


Fig. 57. Dependența potențialului formal de pH.
a H_2S ; b acid ascorbic

7.9. CARACTERIZAREA SISTEMELOR REDOX PRIN ALȚI PARAMETRI DEPENDENȚI DE pH

7.9.1. rH

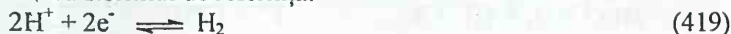
Proprietățile oxido-reducătoare ale unui sistem se pot exprima alături de potențialul redox și printr-o altă mărime denumită rH care se definește (prin analogie cu pH-ul) ca fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației hidrogenului molecular sau a presiunii parțiale a acestuia.

$$rH = -\log [H_2] = -\log p_{H_2} \quad (417)$$

Să considerăm sistemul redox.



în echilibru cu sistemul de referință:



La echilibru potențialele celor două sisteme sunt egale și de aceea se poate exprima potențialul redox al primului sistem prin intermediul celui de referință, care de fapt este determinat de $[H^+]$ și de p_{H_2} .

$$E = 0,029 \log \frac{[H^+]^2}{[H_2]} = 0,029 \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

de unde:

$$E = 0,059 \log [H^+] - 0,029 \log p_{H_2}$$

și ținând cont de definiția rH-ului, se obține:

$$E = 0,029 \text{ rH} - 0,059 \text{ pH}$$

de unde:

$$\text{rH} = \frac{E + 0,059 \text{ pH}}{0,029} = \frac{E}{0,029} + 2 \text{ pH} = 33,81 E + 2 \text{ pH} \quad (420)$$

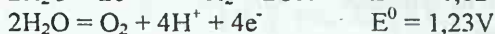
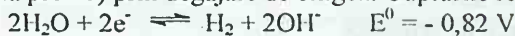
Conform relației (420) deduse pentru rH rezultă că pentru orice sistem care are un anumit E și pH i se poate corela o valoare a rH-ului. rH-ul este logarithmul cu semn schimbat al presiunii fictive într-un electrod de hidrogen introdus într-o soluție în care $[H^+]$ corespunde pH-ului dat și potențialul căruia este egal cu potențial redox E considerat. rH-ul depinde atât de E cât și de pH. Când $\text{pH} = 0$, $\text{rH} = E/0,029$. Relația stabilită arată de asemenea că rH crește cu creșterea pH-ului. Un sistem cu o valoare mare a rH-ului dovedește o putere de oxidare mare și invers.

Se observă că proprietatea de oxidare a unui sistem crește în mediu acid și cea reducătoare în mediu bazic. La valori negative ale rH-ului presiunea hidrogenului este mai mare de 1 atmosferă, iar la valori pozitive presiunile sunt foarte mici (tabelul 42.).

Tabelul 42. Presiunea de hidrogen corespunzătoare unor sisteme redox

Sistem redox	E^0	pH	rH	p_{H_2} atm
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$	-0,41	0	-13,9	$8 \cdot 10^{13}$
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	0,53	0	18,0	10^{-18}
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,77	0	26,2	$6 \cdot 10^{-27}$
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,22	0	41,7	$2,7 \cdot 10^{-42}$
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	0,4	14	41,7	$2,5 \cdot 10^{-42}$
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,52	0	51,5	$3,0 \cdot 10^{-52}$

Se pot calcula valorile extreme ale rH-ului (ținând cont de comportamentul de amfolit al apei) la care apa se reduce prin degajare de hidrogen (E cel mai negativ la $\text{pH} = 14$) respectiv se oxidează (E cel mai pozitiv la $\text{pH} = 0$) prin degajare de oxigen. Cuplurile redox sunt:



Potențialele redox se calculează presupunând că degajarea gazelor începe când presiunea lor atinge 1 atmosferă. Potențialul la care începe să se degaje hidrogenul din apă E_H va fi:

$$E_{H_2} = -0,82 + 0,059 \log \frac{1}{[OH^-]} = -0,82 + 0,059 pOH = -0,059 pH(V) \text{ iar}$$

pentru degajarea oxigenului:

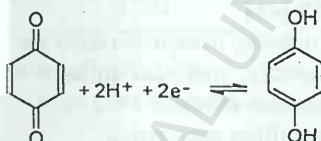
$$E_{O_2} = 1,23 + 0,059 \log [H^+] = 1,23 - 0,059 pH(V)$$

Înlocuind aceste valori în (420) la $pH = 0$ și $pH = 14$ se obțin pentru rH următoarele valori:

$$pH = 0 \quad E_{H_2} = 0 \quad rH = 0 \quad pH = 0 \quad E_{O_2} = 1,23 \quad rH = 41,6$$

$$pH = 14 \quad E_{H_2} = -0,83 \quad rH = 0 \quad pH = 14 \quad E_{O_2} = 0,40 \quad rH = 41,6$$

Domeniul de rH cuprins între 0 și 41,6 reprezintă domeniul de stabilitate în mediu apos. Sistemele al căror rH cade în afara acestor limite sunt instabile conducând la descompunerea apei cu degajare de H_2 respectiv O_2 . Când numărul electronilor implicați este egal cu numărul protonilor rH -ul este independent de pH . De exemplu sistemul chinonă – hidrochinonă:



rH -ul este un parametru urmărit alături de potențialul redox pentru a cunoaște modul de acțiune al unui sistem biochimic și pentru a evalua afinitatea pentru electroni a acestuia. În tabelul 43 sunt prezentate valorile de rH la $pH = 7$ alături de potențialul redox, pentru câteva substanțe importante în procesele biochimice.

Tabelul 43. Valorile potențialelor redox și rH -ul unor substanțe la $pH = 7$

Substanța	Temperatura $^{\circ}C$	E° V	rH
Adrenalina	30	+0,30	26,3
Citocrom a	20	+0,29	23,8
Chinhidrona	25	+0,275	23,5
Citocrom c	25	+0,26	22,7
Glutation	25	+0,04	15,4
Hidrogen	25	0	14
Cisteină	25	-0,14	9,3
Piruvat	35	-0,14	8,2
FAID	20	-0,18	7,8
Hem	30	-0,23	6,4
NAD	30	-0,28	4,8

Cu cât rH-ul este mai mic, cu atât aceste substanțe au un caracter reducător mai pronunțat. Acidul ascorbic (rH=18) poate reduce Citocromul a sau c din mediu, în schimb exercită o acțiune oxidantă asupra altor sisteme cu rH mic cum ar fi glutatationul, cisteina.

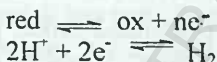
rH-ul are importanță mai ales pentru caracterizarea mediilor biologice, dezvoltarea organismelor vii fiind posibilă numai între anumite valori de rH ale mediului. Materia nutritivă este metabolizată în celule vii prin intermediul unor enzime (dehidraze) care au rolul de transportori intermediari ai hidrogenului de pe un donor pe un acceptor (donorul este forma redusă iar acceptorul forma oxidată a sistemului respectiv). În același timp are loc și o transformare a oxigenului în oxigen activ. În urma unor etape complexe prin intermediul sistemelor biochimice redox se combină hidrogenul și oxigenul formând apa.

Transportul hidrogenului de pe un donor pe un acceptor în cadrul celulei vii se realizează prin intermediul unor sisteme biochimice redox în ordinea crescândă ale rH-ului. Pentru celulele care trăiesc în aerobioză, sistemele redox au rH = 6-20 relativ ridicate, iar pentru cele care trăiesc în anaerobioză rH = 0 sau foarte scăzut.

7.9.2. EXPONENTUL REDOX pOx

Cu ajutorul acestei mărimi, însușirile redox ale diferitelor sisteme se exprimă într-un mod sugestiv, mai ales în ceea ce privește titrarea redox și comportarea indicatorilor redox.

Considerăm două echilibre corelate:



La echilibru:



Constanta de echilibru K_{ox} a acestei reacții se numește constanta redox:

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{red}][\text{H}^+]}{[\text{ox}] \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

Când $[\text{H}^+] = 1$ și $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. $K_{\text{ox}} = \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$

Exponentul redox definit de Murgulescu (în 1948) este:

$$\boxed{p\text{Ox} = -\log \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}} \quad (421)$$

pOx este logaritmul cu semn schimbat al raportului $\frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$ subordonat sistemului ox/red pe care îl caracterizează;

Constanta redox se poate scrie și în forma:

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \cdot 10^{pO_x} \text{ de unde:}$$

$$pO_x = \log K_{\text{ox}} + \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (422)$$

și se observă că pO_x variază cu raportul $[\text{ox}]/[\text{red}]$ (ecuația lui Nernst).

Când $[\text{ox}] = [\text{red}]$, analog cu potențialul redox normal pO_{x_0} se numește exponent redox normal. Dacă se împart termenii ecuației lui Nernst prin 0,059:

$$\frac{E}{0,059} = \frac{E^0}{0,059} + \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$$K_{\text{ox}} = 10^{E^0/0,059}; \quad pO_{x_0} = \frac{E^0}{0,059} = pe^0$$

$$pO_x = pO_{x_0} + \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (423)$$

Când $[\text{ox}] \neq [\text{red}]$, $pO_x = pe$

Pentru un sistem care schimbă n electroni:



dacă se notează $\log K_{\text{ox}} = pK_{\text{ox}}$ care se numește exponent oximetric.

$$pO_x = \frac{1}{n} \left[\log K_{\text{ox}} + \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \right] = \frac{1}{n} \left[pK_{\text{ox}} + \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \right] \quad (424)$$

$$K_{\text{ox}} = 10^{nE^0/0,059};$$

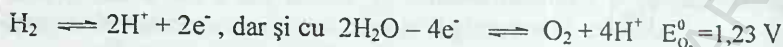
Pentru a calcula exponentul redox pO_x trebuie cunoscut K_{ox} și raportul $[\text{ox}]/[\text{red}]$ corespunzător unui sistem redox.

Tabelul 44. Valorile K_{ox} , pK_{ox} și pO_{x_0} pentru o serie de sisteme redox la 20°C

Sistemul	nc	E^0	K_{ox}	pK_{ox}	pO_{x_0}	Obs.
$\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	5	1,5	$2 \cdot 10^{129}$	129,3	25,86	
$\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	1	0,78	$2,82 \cdot 10^{13}$	13,45	13,145	H_2SO_4 1N
$\text{Cr}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	1	-0,41	$8,51 \cdot 10^{-8}$	-7,07	-7,07	

7.9.3. rO

Proprietățile redox ale sistemelor pot fi redat nu numai corelate cu sistemul :



Combinând această ecuație cu sistemul red $\rightleftharpoons$ ox + ne potențialul redox al acestuia se va putea exprima prin ecuația :

$$E = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}$$

Analog cu rH se definește rO:

$$\boxed{rO = -\log p_{\text{O}_2} = 83,18 - \left(\frac{E}{0,0148} + 4\text{pH} \right)} \quad (425)$$

La această relație se ajunge prin calcul în modul următor:

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4 = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} + \frac{0,059 \cdot 4}{4} \log [\text{H}^+] =$$

$$1,23 + \frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} - \text{pH} \cdot 0,059$$

$$-\frac{0,059}{4} \log p_{\text{O}_2} = 1,23 - E - 0,059 \text{pH}$$

$$rO = \frac{1,23 \cdot 4}{0,059} - \left(\frac{E \cdot 4}{0,059} + 4\text{pH} \right) = 83,18 - \left(\frac{E}{0,0148} + 4\text{pH} \right) \quad (426)$$

rO are aceleași semnificații, ca și rH doar că se referă la electrodul de oxigen.

$$\text{Dacă pH} = 0 \quad rO = (1,28 - E) / 0,0148$$

De exemplu potențialul redox normal al cuplului $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ $E^0 = 0,91$ volți la $\text{pH} = 7$ corespunde puterii de oxidare a oxigenului aflat la o presiune $p_{\text{O}_2} = 10^6$ atm.

Eliminând E între ultima relație și $E = 0,029 \text{ rH} - 0,059$ se obține o relație liniară între rH și rO.

$$\boxed{2 \text{ rH} + \text{rO} = 83,18} \quad (427)$$

Această relație este similară $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (reflectă și autoprotoliza apei) și poate fi considerată ca expresia autooxido-reducerii apei: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ căreia îi corespunde un "produs de presiuni"

$$p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2} = 10^{-83,18}$$

Punctul "neutru" al unei scări redox astfel definite corespunde după Clark și Cohan.

$$p_{H_2} = 2p_{O_2}$$

respectiv pentru $rH = 27,63$ și $rO = 27,93$.

8. TITRIMETRIA PRIN REACȚII REDOX

Pentru ca o reacție redox să poată fi utilizată pentru analiza unei substanțe prin titrare ea trebuie să îndeplinească condițiile: să fie practic totală, să se efectueze într-un timp scurt, să se poată sesiza ușor punctul de echivalență.

8.1. CALCULUL RAPORTULUI CONCENTRAȚIILOR SPECIILOR LA PUNCTUL DE ECHIVALENȚĂ

Considerăm sistemul redox general (397):



care are constanta de echilibru:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p}$$

În momentul stabilirii echilibrului:

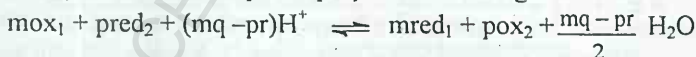
$$p[\text{ox}_1] = m[\text{red}_2] \text{ și } p[\text{red}_1] = m[\text{ox}_2]$$

$$\frac{p}{m} = \frac{[\text{red}_2]}{[\text{ox}_1]} = \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_1]} \text{ sau } \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

și înlocuind în constanta de echilibru redox:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} = \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} \text{ de unde: } \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \sqrt[m+p]{K} \quad (428)$$

Pentru o reacție redox la care participă și ioni de hidrogen:



constantă de echilibru este:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p [H^+]^{mq-pr}} \quad (429)$$

și sunt valabile relațiile stabilite anterior pentru raportul concentrațiilor speciilor la echilibru. Constanta de echilibru devine:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} \cdot [H^+]^{-(mq-pr)} = \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} \cdot [H^+]^{-(mq-pr)}$$

și în final:

$$\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \sqrt[m+p]{K - (mq-pr)pH} \quad (430)$$

8.2. CALCULUL POTENȚIALULUI LA PUNCTUL DE ECHIVALENȚĂ ÎN TITRĂRILE REDOX

Se consideră același sistem redox (397) menționat mai sus și cele două sisteme componente:



Potențialele redox ale celor două sisteme sunt:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

La punctul de echivalență cele două potențiale E_1 și E_2 devin egale adică $E_1 = E_2 = E_e$. Se însumează cele 2 potențiale:

$$2E_e = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

Se înlocuiesc raporturile concentrațiilor celor două forme funcție de K .

$$2E_e = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0,059}{p(m+p)} \cdot \log K + \frac{0,059}{m(m+p)} \cdot \log K$$

Se înlocuiește valoarea lui K :

$$K = 10^{\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}}$$

$$2E_e = E_1^0 + E_2^0 + \frac{p(E_1^0 - E_2^0)}{m+p} - \frac{m(E_1^0 - E_2^0)}{m+p} = \frac{2(pE_1^0 + mE_2^0)}{m+p}$$

$$E_e = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$$

(431)

Deoarece la punctul de echivalență întotdeauna:

$$E_e = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} \quad \text{și} \quad E_e = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

rezultă că:

$$\frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = 10^{\frac{p(E_e - E_1^0)}{0,059}} \quad (432)$$

respectiv :

$$\frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \frac{1}{10^{\frac{p(E_e - E_1^0)}{0,059}}} \quad (433) \quad \text{și} \quad \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = 10^{\frac{m(E_e - E_2^0)}{0,059}} \quad (434)$$

Astfel pentru reacția: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ la punctul de echivalență:

$$E_e = \frac{0,67 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,323 \text{ V}$$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1}{10^{\frac{0,323 - 0,67}{0,059}}} = \frac{1}{10^{-5,977}} = 9,48 \cdot 10^5;$$

$$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 10^{\frac{2(0,323 - 0,15)}{0,059}} = 10^{5,997} = 9,48 \cdot 10^5$$

Pentru reacția: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ la punctul de echivalență:

$$E_e = \frac{5 \cdot 1,5 + 0,78}{6} = 1,38 \text{ V}$$

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = \frac{1}{10^{\frac{5(1,38 - 1,5)}{0,059}}} = \frac{1}{10^{-10,345}} = 2,21 \cdot 10^{10};$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{\frac{1,38 - 0,78}{0,059}} = 10^{10,345} = 2,21 \cdot 10^{10}$$

8.3. ALEGEREA TITRANTULUI

Înainte de calcularea și trasarea unei curbe de titrare redox este necesar de a se alege titrantul adecvat. Considerând o reacție redox generală:



Constanta de echilibru redox este:

$$K = \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p} = 10^{\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} = \frac{K_2}{K_1}$$

unde K_1 și K_2 sunt constantele de echilibru redox ale cuplurilor 1 și 2. De unde rezultă:

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{mp} \log K = \frac{0,059}{mp} \log \frac{K_2}{K_1}$$

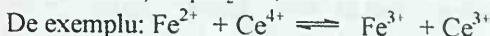
Titrantul trebuie să îndeplinească condiția:

$$E_1^0 - E_2^0 \geq \frac{0,059}{mp} \log K \geq \frac{0,059}{mp} (pK_1 - pK_2) \quad (435)$$

Reacția redox va decurge cantitativ dacă reducerea speciei ox_1 cu specia red_2 va avea loc în proporție de 99,9%. Funcție de reacția redox care are loc, deci de numărul electronilor schimbați această condiție este diferită. În exemplele următoare se aproximează $99,9 \approx 10^2$. Astfel când:

$$m = 1 \quad p = 1 \quad K = \frac{99,9 \cdot 99,9}{0,1 \cdot 0,1} = 10^6 \quad \text{și} \quad \frac{0,059}{1,1} \cdot 6 = 0,354 \text{ V}$$

Deci diferența $E_1^0 - E_2^0 \geq 0,354 \text{ V}$



$$E_{1(Ce^{4+}/Ce^{3+})}^0 = 1,44 \text{ V} \quad E_{2(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 0,78 \text{ V}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0,66 \text{ V} \geq 0,354 \text{ V}$$

$$m = 5 \quad p = 1 \quad K = \frac{(99,9)(99,9)}{(0,1)^5 \cdot (0,1)} \approx 10^{18} \quad \text{și} \quad \frac{0,059}{5 \cdot 1} \cdot 18 = 0,2124$$



$$E_{1(MnO_4^-/Mn^{2+})}^0 = 1,5 \text{ V} \rightarrow E_{2(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 0,78 \text{ V}$$

$$(E_1^0 - E_2^0) = 0,72 > 0,2124 \text{ V}$$

$$m = 2 \quad p = 1 \quad K = \frac{(99,9)^2 \cdot (99,9)}{(0,1)^2 \cdot 0,1} \approx 10^9 \quad \text{și} \quad \frac{0,059}{2 \cdot 1} \cdot 9 = 0,2655$$



$$E_{1(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^0 = 0,67 \text{ V} \quad E_{2(Sn^{4+}/Sn^{2+})}^0 = 0,15 \text{ V}$$

$$(E_1^0 - E_2^0) = 0,52 > 0,2655 \text{ V}$$

8.4. CALCULUL CURBEI DE TITRARE PRIN REACȚII REDOX

Pentru a calcula o curbă de titrare în titrimetria redox se aplică relația lui Nernst sistemului care se titrează, până la punctul de echivalență, relația de calcul pentru E_e la punctul de echivalență, iar după punctul de echivalență, relația lui Nernst sistemului cu care se titrează. Este necesar să se cunoască potențialele normale ale sistemelor redox considerate și raportul concentrațiilor formei oxidate și reduse. Reprezentarea grafică se face în coordonatele potențial (V) în ordonată și volumul de titrant sau % titrant în abscisă. În ordonată se poate reprezenta și exponentul redox pOx .

8.4.1. TITRAREA UNUI REDUCĂTOR CU UN OXIDANT

8.4.1.1. Calculul prin intermediul potențialului E

Înainte de a începe titrarea în soluție se găsește numai red_2 . Reacția de titrare este:



a) Până la punctul de echivalență potențialul se calculează ținând cont de titrat:



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

unde: E_2^0 - potențialul normal al red_2 ; $[\text{ox}_2]$ - concentrația oxidantului format; $[\text{red}_2]$ - concentrația reducătorului rămas netitrat.

Se notează:

V_0 - volumul inițial a soluției de reducător;

C_{red} - concentrația inițială a reducătorului (titrat);

V_1 - volumul de ox_1 adăugat într-un anumit stadiu al titrării;

C_{ox} - concentrația inițială a oxidantului (titrant).

Se poate calcula potențialul E_2 funcție de volumele și concentrațiile participanților astfel:

$$[\text{ox}_2]_f = \frac{V_1 \cdot C_{\text{ox}}}{V_0 + V_1} \quad [\text{red}_2]_{r.n.} = \frac{V_0 \cdot C_{\text{red}} - V_1 \cdot C_{\text{ox}}}{V_0 + V_1}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{V_1 \cdot C_{\text{ox}}}{V_0 \cdot C_{\text{red}} - V_1 \cdot C_{\text{ox}}} \quad (436)$$

Procentul de titrat este: $X = \frac{V_1 \cdot C_{\text{ox}}}{V_0 \cdot C_{\text{red}}} \cdot 100 \quad (437)$

Din această expresie valoarea produsului $V_1 \cdot C_{\text{ox}}$ se introduce în E_2 și se obține valoarea acestuia funcție de X.

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \log \frac{X}{100 - X} \quad (438)$$

b) La punctul de echivalență (100% titrant adăugat)

$$E_e = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$$

c) După punctul de echivalență potențialul se va calcula considerând sistemul: $\text{ox}_1 + p e^- \rightleftharpoons \text{red}_1$
pentru care:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$[\text{ox}_1]$ – concentrația oxidantului adăugat în exces după punctul de echivalență; $[\text{red}_1]$ – concentrația reducătorului 1 format până la punctul de echivalență.

În funcție de volume și concentrații:

$$[\text{ox}_1]_{\text{exces}} = \frac{V_0 \cdot C_{\text{ox}} - V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 + V_1} \quad [\text{red}_1]_f = \frac{V_0 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 + V_1}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{V_0 \cdot C_{\text{ox}} - V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 \cdot C_{\text{red}}} \quad (439)$$

sau funcție de X :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{X-100}{100} \quad (440)$$

În tabelul 45 sunt prezentate valorile potențialului pentru diferite etape ale titrării pentru reacția redox generală considerată.

Tabelul 45. Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării reducătorilor cu oxidanți ($p \text{ red}_2 + m \text{ ox}_1 \rightleftharpoons p \text{ ox}_2 + m \text{ red}_1$)

Soluție oxidant adăugată în %	$\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$	$E = E_1^0 + \frac{0,059}{x} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$	Observații
10	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$E_2^0 - \frac{0,055}{m}$	$\text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + m e^-$ ($x = m$)
20	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$E_2^0 - \frac{0,035}{m}$	
50	1	E_2^0	
90	9,01	$E_2^0 + \frac{0,035}{m}$	
99	99	$E_2^0 + \frac{0,116}{m}$	
99,9	10^3	$E_2^0 + \frac{0,174}{m}$	
100	$\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \sqrt[m+p]{K} \cdot \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = \frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$	$\frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$	$\text{red}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_2 + m e^-$ $\text{ox}_1 + p e^- \rightleftharpoons \text{red}_1$
100,1	10^{-3}	$E_1^0 - \frac{0,174}{p}$	$\text{ox}_1 + p e^- \rightleftharpoons \text{red}_1$ ($x = p$)
101	10^{-2}	$E_1^0 - \frac{0,116}{p}$	
200	1	E_1^0	

Pentru o precizie $\pm e\%$ saltul de potențial în jurul punctul de echivalență este:

$$\Delta E = E_{(100+e)\%} - E_{(100-e)\%}$$

Dacă $e \pm 0,1\%$

$$\Delta E = E_{100,1\%} - E_{99,9\%} =$$

$$\left(E_1^0 - \frac{0,174}{p} \right) - \left(E_1^0 + \frac{0,174}{m} \right) = E_1^0 - E_2^0 - 0,174 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m} \right)$$

Pentru $e \pm 1\%$

$$\Delta E = E_{(101\%)} - E_{(99\%)} = E_1^0 - E_2^0 - 0,116 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m} \right)$$

Dacă $m = p$ Curba de titrare este simetrică și atunci $E_{(100+e)\%} = E_{(100-e)\%}$

Dacă $m \neq p$ curba de titrare va fi asimetrică și anume când $m > p$

$E_{(100+e)\%} > E_{(100-e)\%}$. Când $m < p$ $E_{(100+e)\%} < E_{(100-e)\%}$

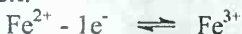
Pentru exemplificarea unei o curbe de titrare simetrice ($m = p$) se consideră titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} în soluție de H_2SO_4 1N.



Constanta de echilibru are valoarea:

$$K = 10^{\frac{(1,44-0,78)}{0,059}} = 10^{11,18}$$

a) Până la punctul de echivalență se titrează Fe^{2+} implicat în sistemul redox:



iar potențialul se calculează cu relația:

$$E_2 = 0,78 + 0,059 \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

Pentru diferite % de Ce^{4+} adăugat vom obține:

$$10\% \quad E_2 = 0,78 + 0,059 \log \frac{10}{90} = 0,725\text{V}$$

$$20\% \quad E_2 = 0,78 + 0,059 \log \frac{20}{80} = 0,745\text{V}$$

$$50\% \quad E_2 = 0,78\text{V}$$

$$90\% \quad E_2 = 0,78 + 0,059 \log \frac{90}{10} = 0,835\text{V}$$

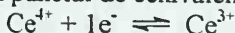
$$99\% \quad E_2 = 0,78 + 0,059 \log \frac{99}{1} = 0,896\text{V}$$

$$99,9\% \quad E_2 = 0,78 + 0,059 \log \frac{99,9}{0,1} = 0,954\text{V}$$

b) La punctul de echivalență

$$100\% \quad E_e = \frac{1,44 + 0,78}{2} = 1,11V$$

c) După punctul de echivalență:



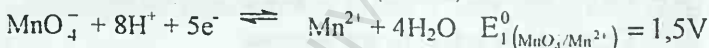
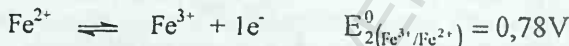
$$E_1 = 1,44 + 0,059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$100,1\% \quad E_1 = 1,44 + 0,059 \log \frac{0,1}{100} = 1,266V$$

$$101\% \quad E_1 = 1,44 + 0,059 \log \frac{1}{100} = 1,324V$$

$$200\% \quad E_1 = 1,44V$$

Curba de titrare asimetrică poate fi exemplificată pentru reacția:



Constanta de echilibru a reacției este:

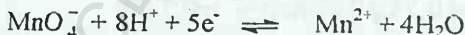
$$K = 10^{\frac{(1,5-0,78)5}{0,059}} = 10^{63,68}$$

a) Până la punctul de echivalență se titrează Fe^{2+} cu permanganat fiind valabilă aceeași semireacție ca în cazul precedent: $Fe^{2+} - 1e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$ și valorile de potențial vor fi aceleași:

b) La punctul de echivalență:

$$E_e = \frac{5 \cdot 1,5 + 0,78}{6} = 1,38V$$

c) După punctul de echivalență:



$$100,1\% \quad E_1 = 1,5 + \frac{0,059}{5} \log \frac{0,1}{100} = 1,465V$$

$$101\% \quad E_1 = 1,5 + \frac{0,059}{5} \log \frac{1}{100} = 1,477V$$

$$200\% \quad E_1 = 1,5V$$

Tabelul 46. Valorile lui ΔE pentru titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} sau MnO_4^-

	$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$
$Fe^{3+} + Ce^{4+}$	$\Delta E = 0,428V$	$\Delta E = 0,312V$
$Fe^{2+} + MnO_4^-$	$\Delta E = 0,581V$	$\Delta E = 0,511V$

Din forma curbelor de titrare (fig.58) și din datele tabelului 46 reiese că titrarea este cu atât mai exactă cu cât diferența între potențialele normale ale celor două sisteme redox va fi mai mare și cu cât numărul electronilor implicați este mai mare.

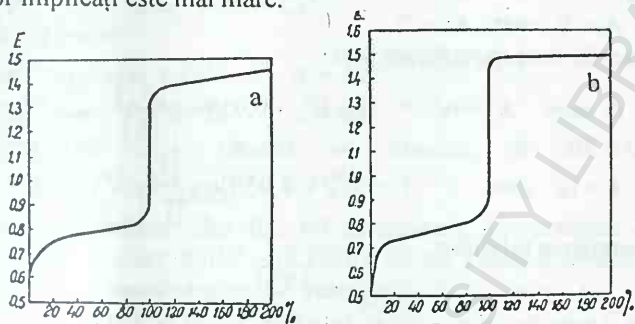


Fig. 58. Curba de titrare a Fe^{2+} cu oxidanți
a) - Ce^{3+} (curba simetrică); b) - MnO_4^- (curba asimetrică)

8.4.1.2. Calculul prin exponentul redox

Se consideră cazul general al titrării unui reducător cu soluția unui oxidant conform capitolului 8.4.1.1.

a) Până la punctul de echivalență se ia în considerare sistemul care se titrează:

$$p\text{Ox} = pK_{\text{ox}_1} + \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} \quad (441)$$

b) La punctul de echivalență:

$$\log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = \log \frac{[\text{red}_2]}{[\text{ox}_2]} = \frac{1}{m+p} (m \cdot pK_{\text{ox}_1} - p \cdot pK_{\text{ox}_2}) \quad (442)$$

c) După punctul de echivalență se va considera sistemul corespunzător titrantului.

$$p\text{Ox} = pK_{\text{ox}_1} + \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} \quad (443)$$

Pentru titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} în soluții de H_2SO_4 1N în tabelul 47 sunt prezentate valorile corespunzătoare curbei de titrare din fig.59.

8.4.1.3. Abordarea generală a curbei de titrare prin calcul tabelar

Curbele de titrare pot fi calculate prin intermediul calculului tabelar cu "spreadsheet", utilizând programul Excel pe calculator. Se poate ajunge la o singură ecuație, care descrie întreaga curbă de titrare fără aproximări, cu excepția neglijării coeficienților de activitate.

Titrare a unui reducător cu un agent oxidant

Considerăm un titrant oxidant T pentru analitul A, care corespunde unei stoichiometрии 1:1. Schimbarea stărilor de oxidare decurge printr-un electron.



Semireacțiile corespunzătoare sunt:

$$A \rightleftharpoons A' + 1e^- \quad E = E_A^0 + 0,059 \log \frac{[A^+]}{[A]}$$

$$T + 1e^- \rightleftharpoons T^- \quad E = E_T^0 + 0,059 \log \frac{[T]}{[T^-]}$$

Prin rearanjarea relațiilor:

$$\frac{[A]}{[A']} = 10^{(E_T^0 - E_A^0) \cdot 0,059} = \alpha \quad (445)$$

$$\frac{[T^-]}{[T]} = 10^{(E_A^0 - E_T^0) \cdot 0,059} = \tau \quad (446)$$

Bilanțul masei pentru titrant: $[T] + [T^-] = T_{\text{total}}$

$$\frac{1}{\tau} [T^-] + [T^-] = T_{\text{total}} \quad \text{de unde:} \quad [T^-] = \frac{T_{\text{total}}}{1 + \tau}$$

Bilanțul masei pentru analit:

$$[A] + [A'] = A_{\text{total}} \quad \text{de unde} \quad [A'] = \frac{A_{\text{total}}}{1 + \alpha}$$

Din stoichiometria reacției (444), $[T] = [A']$ deoarece reacționează în raportul molar 1:1 și deci:

$$\frac{\tau \cdot T_{\text{total}}}{1 + \tau} = \frac{A_{\text{total}}}{1 + \alpha} \quad (447)$$

La punctul de echivalență fracția titrată ϕ este tocmai raportul $T_{\text{total}} / A_{\text{total}}$ și va avea valoarea 1.

$$\Phi = \frac{T_{\text{total}}}{A_{\text{total}}} = 1 \quad (\text{la punctul de echivalență})$$

Rearanjând ecuația (447) pentru a obține expresia lui ϕ

$$\Phi = \frac{1 + \tau}{\tau(1 + \alpha)} \quad (448)$$

Această ecuație de fapt dă fracția titrată funcție de potențialul E, care este introdus în valorile lui τ și α definite de ecuațiile (445) și (446).

Curba de titrare va fi un grafic al lui E funcție de ϕ . Se calculează curba în maniera inversă. Se impun valorile lui E și se află valorile corespunzătoare ale lui ϕ . De exemplu 100 mL soluție Fe^{2+} 0,05 M se titrează cu o soluție de Ce^{4+} 0,1M. Volumul la punctul de echivalență este

50 mL, care va conduce la $\phi = 1$ când $V_{Ce^{4+}} = 50$ mL. Curba de titrare va avea alura aproximativă a celei din fig. 58 a.

Reacția de titrare este:



și semireacțiile sunt:



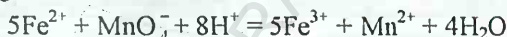
Considerând că dacă titrarea se execută în $HClO_4$ 1M

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,767V; E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,7V$$

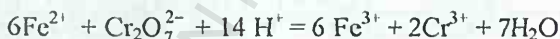
În "spreadsheet" din fig. 60 constantele din coloana A sunt potențialele de reducere, $0,059 = (RT/F)\ln 10$, iar volumul la echivalență este 50 ml. În coloana B se introduc valorile lui E.

În coloanele C și D se calculează α și τ , iar în coloana E se calculează ϕ . Coloana F multiplică ϕ prin 50 mL pentru a converti "fracția titrată în volum de titrant". Cu ajutorul "Spreadsheet" se poate afla potențialul E corespunzător oricărui volum de titrant.

Relația (448) pentru calculul lui Φ se aplică pentru orice reacție de titrare redox în care T oxidează A cu condiția ca reactivul să nu se scindeze în fragmente mici sau să se asocieze în molecule mari. Stoichiometria reacției poate fi diferită de 1: 1, numărul de electroni implicați poate fi diferit, dar la reacții pot participa și alte specii (H^+ , H_2O). Astfel relația menționată este valabilă pentru titrarea Fe^{2+} cu permanganat în mediu acid:



însă nu la titarea:



deoarece anionul $Cr_2O_7^{2-}$ se transferă în $2Cr^{3+}$. Pentru o astfel de reacție deducerea expresiei pentru Φ este mai complicată.

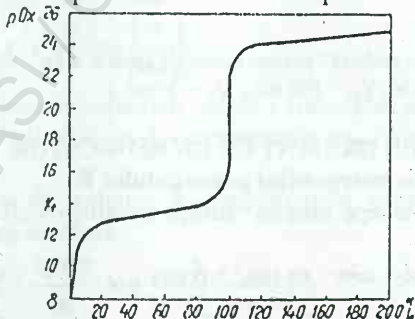


Fig. 59. Curba pOx de titrare a unei sări feroase cu o soluție cerică

Tabelul 47. Valorile lui pO_x pentru momente diferite ale titrării soluției de Fe^{2+} cu Ce^{4+} .

Soluție de Ce^{4+} adăugată în %	Fe^{3+} Fe^{2+}	pO_x	Observații
10	$1,11 \cdot 10^{-1}$	12,46	Pentru precizia de $\pm 0,1 \%$ $\Delta pO_x = 5,37$
50	1	13,45	
90	9,01	14,40	
99	99	15,45	
99,9	10^3	16,45	
100	$4,95 \cdot 10^5$	19,14	
Exces de Ce^{4+}	Ce^{4+} Ce^{3+}		Pentru precizia de $\pm 1 \%$ $\Delta pO_x = 7,37$
0,1	10^{-3}	21,82	
1	10^{-2}	22,82	
50	$5 \cdot 10^{-1}$	24,52	
100	1	24,82	

	A	B	C	D	E	F
1	$E^0(T)=$	E	τ	α	ϕ	V. (mL)
2	1.7	0.600	3.92E+18	6.65E+02	0.00150	0.075
3	$E^0(A)=$	0.700	8.00E+01	1.36E+01	0.06864	3.432
4	0.767	0.767	5.90E+15	1.00E+00	0.50000	25.000
5	Nernst=	0.800	1.63E+15	2.77E-01	0.78320	39.160
6	0.059	1.000	6.80E+11	1.15E-04	0.99988	49.994
7	$V_e=$	1.200	2.83E+08	4.80E-08	1.00000	50.000
8	50	1.400	1.18E+05	2.00E-11	1.00001	50.000
9		1.600	4.90E+01	8.31E-15	1.02040	51.020
10		1.700	1.00E+00	1.70E-16	2.00000	100.000
11						
12		1.2335	7.68E+07	1.30E-08	1.00000	50.000
13		0.79127	2.29E+15	3.89E-01	0.72003	36.002
14		1.66539	3.85E+00	6.52E-16	1.26000	63.000
15						
16	$C2=10^{(A\$2-B2)/A\$6)}$			$E2=(1+C2)/(C2*(1+D2))$		$G2=A\$8*E2$
17	$D2=10^{(A\$4-B2)/A\$6)}$			$F2=B2-0.241$		

Fig. 60. "Spreadsheet" pentru curba de titrare a Fe^{2+} 0,05M cu Ce^{4+} 0,1M ($V_0 = 100$ mL, $V_1 = 50$ mL).

8.4.2. TITRAREA UNUI OXIDANT CU UN REDUCĂTOR

8.4.2.1. Calculul prin intermediul potențialului E

Înainte de a începe titrarea soluția conține ox_1 . Reacția generală de titrare este:



a) Până la punctul de echivalență se consideră sistemul care se titrează:



iar potențialul se va calcula cu ajutorul formulei:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \cdot \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

unde: $[\text{ox}_1]$ – concentrația oxidantului rămasă netitrată; $[\text{red}_1]$ – concentrația reducătorului format;

Se notează cu:

V_0 – volumul inițial al soluției ce conține ox_1 ;

C_{ox} – concentrația inițială a ox_1 ;

V_1 – volumul de titrant (red_2) adăugat într-un anumit stadiu al titrării;

C_{red} – concentrația inițială a titrantului.

Ținând cont de volumul și concentrațiile participanților la reacție:

$$[\text{ox}_1]_{\text{r.m.}} = \frac{V_0 \cdot C_{\text{ox}} - V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 + V_1} ; [\text{red}_1]_{\text{f}} = \frac{V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 + V_1}$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \cdot \log \frac{V_0 \cdot C_{\text{ox}} - V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_1 \cdot C_{\text{red}}} \quad (449)$$

Dacă vom considera $X = \frac{V_1 \cdot C_{\text{red}}}{V_0 \cdot C_{\text{ox}}} \cdot 100$ și se înlocuiește în expresia

potențialului $V_1 \cdot C_{\text{red}}$ se obține:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \cdot \log \frac{100 - X}{X} \quad (450)$$

b) La punctul de echivalență:

$$E_c = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$$

c) După punctul de echivalență:



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

unde: $[\text{red}_2]$ – concentrația red_2 , adică a titrantului adăugat în exces după punctul de echivalență; $[\text{ox}_2]$ – concentrația ox_2 format până la punctul de echivalență.

Funcție de volume și concentrațiile participanților la reacție potențialul se va exprima:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \cdot \log \frac{V_0 \cdot C_{\text{ox}}}{V_1 \cdot C_{\text{red}} - V_0 \cdot C_{\text{ox}}} \quad (451)$$

sau funcție de procentul de titrat X, când se recurge la aceeași înlocuire a lui $V_1 \cdot C_{red}$ din X

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{100}{X-100} \quad (452)$$

În tabelul 48 sunt date valorile potențialului pentru diferite etape ale titrării conform reacției generale considerate.

Pentru o precizie de $\pm 0,1\%$

$$\Delta E = \left(E_1^0 - \frac{0,174}{p} \right) - \left(E_2^0 + \frac{0,174}{m} \right) = E_1^0 - E_2^0 - 0,174 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m} \right)$$

și pentru precizia de $\pm 1\%$

$$\Delta E = E_1^0 - E_2^0 - 0,116 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m} \right)$$

Curbele de titrare și în acest caz pot fi simetrice dacă $m = p$ și deci $E_{(100+c)\%} = E_{(100-c)\%}$. Dacă $m \neq p$ curba de titrare va fi asimetrică și anume când $m > p$ $E_{(100+c)\%} < E_{(100-c)\%}$. Când $m < p$ $E_{(100+c)\%} > E_{(100-c)\%}$.

Tabelul 48. Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării oxidanților cu reducători ($m \text{ ox}_1 + p \text{ red}_2 \rightleftharpoons n \text{ red}_1 + p \text{ ox}_2$)

Soluție oxidant adăugată în %	$\frac{[ox]}{[red]}$	$E = E^0 + \frac{0,059}{x} \log \frac{[ox]}{[red]}$	Observații
10	9	$E_1^0 + \frac{0,055}{p}$	$ox_2 + pe^- \rightleftharpoons red_1$ ($x = m$)
20	4	$E_1^0 + \frac{0,035}{p}$	
50	1	E_1^0	
90	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$E_1^0 - \frac{0,055}{p}$	
99	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$E_1^0 - \frac{0,174}{p}$	
99,9	10^{-3}		
100	$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{1}{m \cdot p \sqrt{K}} \frac{[ox_2]}{[red_2]} = m \cdot p \sqrt{K}$	$\frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$	$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$ $ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$
100,1	10^3	$E_2^0 + \frac{0,174}{m}$	$ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$ ($x = m$)
101	10^2	$E_2^0 + \frac{0,116}{m}$	
200	1	E_2^0	

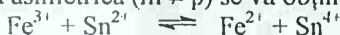
- Pentru exemplificarea unei curbe simetrice ($m = p$) să considerăm reacția de titrare:



Se lucrează în mediu de HCl 1M. Constanta de echilibru redox a reacției de titrare este:

$$K = 10^{\frac{(0,67-0,03)}{0,059}} = 10^{10,84}$$

O curbă asimetrică ($m \neq p$) se va obține pentru titrarea:



Se lucrează în mediu de HCl 1 M.

Rezultatele calculelor sunt trecute în tabelul 49. Se observă până la punctul de echivalență că cele două curbe coincid, iar diferențele apar la punctul și după punctul de echivalență.

Saltul de potențial în jurul punctului de echivalență va fi cu atât mai mare, cu cât diferența dintre potențialele normale este mai mare și cu cât numărul electronilor implicați în procesele redox este mai mic (tab. 50) Fig. 61 dă posibilitatea comparării celor două curbe.

Tabelul 49 Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu reducători: Ti^{3+} sau Sn^{2+} .

Soluția de reducător adăugat %	$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ până la 100%	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Ti}^{3+}} +$ E în V	$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ până la 100%	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Sn}^{2+}} +$ E în V
	$\frac{[\text{Ti}^{4+}]}{[\text{Ti}^{3+}]}$ după la 100%		$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$ după la 100%	
10	9	0,725	9	0,725
20	4	0,705	4	0,705
50	1	0,67	1	0,67
90	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,615	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,615
99	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,554	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,554
99,9	10^{-3}	0,496	10^{-3}	0,496
100	$3,04 \cdot 10^{-6}$ și $3,29 \cdot 10^5$	0,35	$10,5 \cdot 10^{-6}$ și $9,48 \cdot 10^5$	0,323
100,1	10^3	0,204	10^3	0,237
101	10^2	0,146	10^2	0,208
200	1	0,03	1	0,15

Tabelul 50. Saltul de potențial ΔE în jurul punctului de echivalență la titrarea Fe^{3+} cu Ti^{3+} sau Sn^{2+} .

	$\pm 0,1\%$	$\pm 1\%$
$\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$	$\Delta E = 0,292\text{V}$	$\Delta E = 0,408\text{V}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+}$	$\Delta E = 0,259\text{V}$	$\Delta E = 0,846\text{V}$

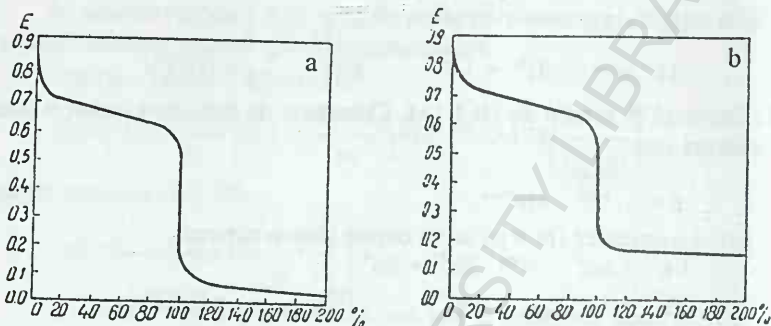
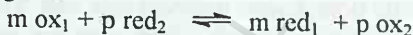


Fig. 61. Curba de titrare a sării ferice cu reducătorii diferiți
a – Ti^{3+} (curbă simetrică); b – Sn^{2+} (curba asimetrică)

8.4.2.2. Calculul prin intermediul exponentului redox

Se consideră titrarea unui oxidant cu un reducător conform reacției generale:



a) Până la punctul de echivalență se consideră sistemul care se titrează:



$$p\text{Ox} = pK_{\text{ox}_1} + \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

b) La punctul de echivalență:

$$\log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = \log \frac{[\text{red}_2]}{[\text{ox}_2]} = \frac{1}{m+p} (p \cdot pK_{\text{ox}_2} - m \cdot pK_{\text{ox}_1}) \quad (454)$$

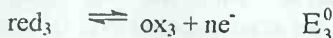
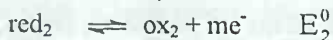
c) După punctul de echivalență se va considera sistemul corespunzător titrantului:



În mod asemănător cu sistemul redox opus (cap. 8.4.1.2) se pot calcula valorile $p\text{Ox}$ pentru diferite momente ale unei titrări, iar curba de titrare va avea alura inversă celei din fig. 59.

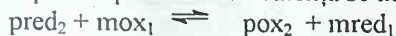
8.4.3. TITRAREA AMESTECURILOR DE REDUCĂTORI

Dacă soluția unui amestec de reducători red_2 și red_3 este titrată cu soluția unui oxidant ox_1 se poate obține o curbă de titrare cu două puncte de inflexiune corespunzătoare celor două puncte de echivalență, pentru cei doi componenți. Se titrează mai întâi reducătorul cu E^0 mai mic. Sistemele redox corespunzătoare sunt:



Este necesar ca $E_{\text{ox}_2} < E_{\text{ox}_3}$ pentru a se titra întâi red_2 . Dacă E_2^0 este foarte apropiat de E_3^0 va avea loc titrarea simultană a celor doi reducători. Titrarea este cu atât mai exactă cu cât E^0 pentru componenți diferă mai mult. Se disting următoarele etape ale titrării:

a) Până la primul punct de echivalență se titrează red_2 conform reacției:



Potențialul E se calculează pentru titrat :

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$$

și se poate exprima funcție de volume și concentrații. Conform aceluiași raționament de la titrarea reducătorului cu oxidant cu specificația că C_2 înseamnă concentrația inițială a reducătorului 2, V_0 este volumul inițial al red_2 , V_1 - volumul de oxidant 1 adăugat într-un anumit stadiu al titrării, C_1 concentrația inițială a ox_1 .

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{V_1 \cdot C_1}{V_0 \cdot C_2 - V_1 \cdot C_1} \quad (456)$$

Funcție de: $X = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_0 \cdot C_2} \cdot 100$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{X}{100 - X} \quad (457)$$

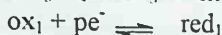
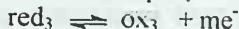
b) La primul punct de echivalență:

$$E_{\text{e(1)}} = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m + p} \quad (458)$$

Cu cât $E_{\text{e(1)}}$ va fi mai mic decât E_3^0 , corespunzător următorului reducător care se titrează cu atât titrarea va fi mai exactă.

Pentru a aprecia dacă red_2 se titrează exact în prezența red_3 se calculează gradul de oxidare β pentru red_3 .

c) Până la al doilea punct de echivalență are loc reacția de titrare:



Se calculează potențialul E aplicând relația lui Nernst titrantului, adică red_3 .

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{ox}_3]}{[\text{red}_3]}$$

$[\text{ox}_3]$ – concentrația ox_3 format; $[\text{red}_3]$ – concentrația red_3 rămas netitrat:

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{V_1 C_1 - V_0 C_2}{(V_0 C_2 + V_0 C_3) - V_1 C_1} \quad (459)$$

Pentru simplificare $C_1 = C_2 = C$, iar $X = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_0 \cdot C} \cdot 100$

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{X - 100}{200 - X}$$

d) La al doilea punct de echivalență:

$$E_{\text{e(II)}} = \frac{nE_3^0 + pE_1^0}{n + p} \quad (460)$$

e) După al doilea punctul de echivalență există un exces de oxidant (1) și pentru calculul potențialului E se aplică relația lui Nernst titrantului:



$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$

$[\text{ox}_1]$ este excesul de ox_1 adăugat după al doilea punct de echivalență, iar $[\text{red}_1]$ – concentrația red_1 format până la primul punct de echivalență

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{V_1 \cdot C_1 - (V_0 \cdot C_2 + V_0 \cdot C_3)}{V_0 \cdot C_2 + V_0 \cdot C_3} \quad (461)$$

iar când $C_2 = C_3 = C$ și ținând cont de X :

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{X - 200}{200} \quad (462)$$

Graficul E funcție de volumul de titrant adăugat sau procentul acestuia va prezenta două puncte de inflexiune corespunzătoare pe abscisă volumelor la echivalență iar pe ordonată celor două potențiale la punctele de echivalență.

Calculul gradului de oxidare β a red_3

Soluția de analizat conține amestecul red_2 și red_3 iar prin titrare cu ox_1 acesta va reacționa cu ambii reducători astfel încât raportul concentrațiilor $\frac{[ox_2]}{[red_2]}$ și $\frac{[ox_3]}{[red_3]}$ în fiecare moment al titrării va avea o

astfel de valoare, încât potențialele celor două sisteme:



vor fi egale și deci întotdeauna în soluție:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox_3]}{[red_3]}$$

$$E_2^0 < E_3^0$$

Se poate calcula cantitatea de red_3 consumată la primul punct de echivalență:

$$E_{e(1)} = E'_e = \frac{pE_0^1 + mE_0^2}{m+p}$$

iar la acest potențial:

$$E'_e = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox_3]}{[red_3]}$$

unde $[ox_2]$ cantitatea de ox_3 rămasă în soluția și $[red_3]$ cantitatea de red_3 formată la primul punct de echivalență.

$$\frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \quad (463)$$

Dacă volumul inițial al soluției este V_0 , concentrația inițială a red_3 este C_3 , la punctul de echivalență volumul soluției este V_2 iar x reprezintă concentrația red_3 neoxidat la E'_e , adică rămas în soluție (mol/L).

$$[ox_3] = \frac{V_0 \cdot C_3}{V_2} - x$$

Înlocuind în formula de mai sus:

$$\frac{\frac{V_0 \cdot C_3}{V_2} - x}{x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}}$$

$$\text{de unde: } x = \frac{V_0 \cdot C_3}{V_2 \left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \right)}$$

cantitatea de red_3 care s-a oxidat (a) exprimată în moli va fi:

$$a = \left(\frac{V_0 \cdot C_3}{1000} - \frac{V_2 \cdot X}{1000} \right) \text{moli}$$

care după înlocuirea lui x devine:

$$a = \frac{V_0 \cdot C_3}{1000} \left[\frac{10^{\frac{n(E'_e - E'_0)}{0,059}}}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E'_0)}{0,059}}} \right] \text{moli}$$

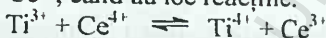
Pentru a calcula gradul de oxidare β a red_3 se face următorul raționament:

$$\frac{V_0 \cdot C_3}{1000} \text{ moli red}_3 \text{ inițiali} \dots\dots\dots a \text{ moli s-au oxidat}$$

$$100 \text{ moli red}_3 \dots\dots\dots \beta \text{ red}_3$$

$$\beta_{\text{red}_3} = 100 \cdot \left[\frac{10^{\frac{n(E'_e - E'_0)}{0,059}}}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E'_0)}{0,059}}} \right] \% \quad (464)$$

a) Ca exemplu considerăm amestecul de Ti^{3+} și Fe^{2+} în HCl 1N titrat cu Ce^{4+} , când au loc reacțiile:



$$C_2 = 10^{-1} = C_{\text{Ti}^{3+}} \quad C_3 = 5 \cdot 10^{-2} = C_{\text{Fe}^{2+}} \quad V_0 = 50 \text{ml}; V_2 = 70 \text{ml}$$

Potențialul la echivalență pentru titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+} va fi:

$$E'_0 = \frac{0,03 + 1,28}{2} = 0,655 \text{V}$$

$$a = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1000} \cdot \frac{0,551}{1,551} = 8,88 \cdot 10^{-4} \text{ moli Fe}^{2+} \text{ oxidați de Ce}^{4+}.$$

Gradul de oxidare a Fe^{2+} cu Ce^{4+} va fi:

$$\beta_{\text{Fe}^{2+}} = 100 \cdot \frac{0,551}{1,551} = 35,5\%$$

Această valoare a lui β dovedește că Fe^{2+} interferează semnificativ la titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+} .

b) Pentru un amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+} în care $C_{\text{Sn}^{2+}} = C_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-1}$ și $V_0 = 50 \text{ ml}$ ($m=2$ și $n=1$).

- La primul punct de echivalență:

$$E'_e = \frac{1,28 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,527 \text{V}$$

$$a = \frac{50.5 \cdot 10^{-1}}{1000} \cdot \frac{0,00342}{1,00342} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ moli } \text{Fe}^{2+} \text{ oxidat de } \text{Ce}^{4+}.$$

Gradul de oxidare a Fe^{2+} cu Ce^{4+} va fi:

$$\beta_{\text{Fe}^{2+}} = 100 \cdot \frac{0,00342}{1,00342} = 0,34\%$$

Pentru amestecul Sn^{2+} și Fe^{2+} , $\beta_{\text{Fe}^{2+}}$ fiind de 0,34% acesta dovedește o interferență nesemnificativă a Fe^{2+} , deci la primul punct de echivalență Sn^{2+} poate fi titrat suficient de exact.

Din datele tabelului 51 este evident că amestecul de Sn^{2+} și Fe^{2+} poate fi titrat cu Ce^{4+} .

- La al doilea punct de echivalență

$$E_{c(II)} = \frac{0,67 + 1,28}{2} = 0,975 \text{ V}$$

Saltul de potențial în jurul celor două puncte de echivalență este $> 0,3 \text{ V}$ deci titrarea celor doi componenți este exactă.

Curba de titrare a amestecului este ilustrată de fig. 62. La primul punct de echivalență deoarece $m > p$ $E_{(100+c)\%} < E_{(100-c)\%}$.

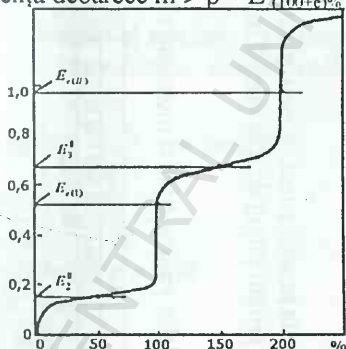
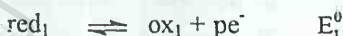
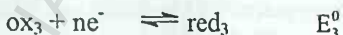
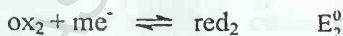


Fig. 62. Curba de titrare a amestecului de Sn^{2+} și Fe^{2+} cu Ce^{4+} .

8.4.4. TITRAREA AMESTECURILOR DE OXIDANȚI

Se va considera titrarea unui amestec de ox_2 și ox_3 cu soluția reducătorului red_1 . Sistemele redox corespunzătoare sunt următoarele:



Menționăm că $E_2^0 > E_3^0$.

Se obține o curbă de titrare cu două puncte de inflexiune primul corespunde ox_2 iar al doilea ox_3 . Cu cât diferența dintre potențialele

Tabelul 51.a. Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+} cu Ce^{4+} .

%	10	50	99	100	101	110	150	199	200	201	210
E(V)	0,122	0,15	0,208	0,527	0,554	0,615	0,67	0,789	0,975	1,164	1,222
ΔE	→			0,346	↔			0,378	↔		

Se observă că în acest caz la primul punct de echivalență, deși $m > p$ $\Delta E_{(100-c)}\% < \Delta E_{(100-c)}\%$ și aceasta deoarece imediat după primul punct de echivalență în soluție nu se află exces de Ce^{4+} ci Fe^{3+} .

Tabelul 51.b. Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării amestecului de Fe^{3+} și Sn^{4+} cu Ti^{3+} .

%	1	10	50	90	99	100	101	110	150	190	200	210
E în V	0,786	0,725	0,67	0,615	0,554	0,35	0,208	0,178	0,15	0,122	0,11	0,088
ΔE	→			↔			0,346	↔	0,034			

normale este mai mare cu atât salturile de potențial în jurul punctelor de echivalență sunt mai mari. Dacă potențiale normale ale speciilor titrate sunt apropiate, cantități apreciabile din ox_3 se titrează alături de ox_2 . Pentru a aprecia dacă o astfel de titrare se poate realiza, se apelează la calculul gradului de reducere β a ox_3 la primul punct de echivalență. Numai când β red a ox_3 are o valoare foarte mică ox_2 se poate titra exact.

a) Până la primul punct de echivalență se titrează ox_2 deoarece $E_2^0 > E_3^0$, conform reacției:



iar potențialul se calculează pentru specia care se titrează cu relația:

$$ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$$

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

unde $[ox_2]$ – concentrația ox_2 rămas netitrat, iar $[red_2]$ este concentrația red_2 format.

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{C_2 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1}{C_1 \cdot V_1} \quad (465)$$

unde: V_0 – volumul inițial al soluției; C_2 – concentrația inițială a ox_2 , V_1 – volumul de titrant adăugat într-un anumit stadiu al titrării, C_1 concentrația inițială a red_1 .

Sau ținând cont de $X = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_2 \cdot V_0} \cdot 100$ rezultă:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{100 - X}{X} \quad (466)$$

b) La primul punct de echivalență:

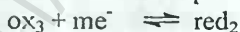
$$E_{e(1)} = \frac{mE_2^0 + pE_1^0}{m+p} \quad (467)$$

Pentru a constata dacă se poate efectua titrarea ox_2 fără erori mari se poate calcula β red a ox_3 .

c) Până la al doilea punct de echivalență se titrează ox_3 . Este necesar să se respecte condiția: $E_3^0 > E_{e(1)}$. Reacția de titrare este:



Potențialul se calculează pentru specia care se titrează:



cu relația:

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox_3]}{[red_3]}$$

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{V_0(C_2 + C_3) - V_1 \cdot C_1}{V_1 C_1 - V_0 \cdot C_2} \quad (468)$$

unde: C_3 este concentrația inițială a ox_3 . Dacă pentru simplificare $C_2 = C_3 = C$, iar X este procentul de titrat.

$$X = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_0 \cdot C} \cdot 100$$

$$E = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{200 - X}{X - 100} \quad (469)$$

d) La al doilea punct de echivalență:

$$E_{e(2)} = \frac{nE_3^0 + pE_1^0}{n+p} \quad (470)$$

e) După al II lea punct de echivalență există un exces de red_1 , se aplică relația lui Nernst titrantului



$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

unde $[ox_1]$ este concentrația ox_1 format până la al doilea punct de echivalență iar $[red_1]$ excesul de red_1 adăugat.

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{V_0 \cdot 2C}{V_1 C_1 - V_0 \cdot 2C} \quad (471)$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{200}{X - 200} \quad (472)$$

Calculul gradului de reducere β red a ox_3

Soluția inițială conține amestecul ox_2 și ox_3 iar prin titrare cu red_1 acesta va reacționa cu ambii oxidanți astfel încât raportul $\frac{[ox_2]}{[red_2]}$ și

$\frac{[ox_3]}{[red_3]}$ în fiecare moment al titrării are o astfel de valoare încât potențialele celor două sisteme vor fi egale:

$$E = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_3^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[ox_3]}{[red_3]}$$

Se poate calcula cantitatea de ox_3 consumată la primul punct de echivalență. La primul punct de echivalență:

$$E_{e(1)} = E_c = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}$$

și la acest potențial:

$$E'_e = E_3^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox_3]}{[red_3]}$$

$$\text{de unde: } \frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \quad (473)$$

Considerând că inițial ox_3 se află în volumul V_0 și în concentrația C_3 , la sfârșitul titrării volumul soluției este V_3 , iar concentrația sa rămasă în soluție neredusă este x , deci concentrația red_3 format va fi:

$$[red_3] = \frac{V_0 \cdot C_3}{V_2} - x$$

iar prin înlocuire în formula de mai sus:

$$\frac{x}{\frac{V_0 \cdot C_3}{V_2} - x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \quad \text{de unde: } x = \frac{V_0 \cdot C_3 \cdot 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}}}{V_2 \left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \right)}$$

x reprezintă $[ox_3]$ neredus la E'_e .

Cantitatea de ox_3 în moli care s-a redus este:

$$a = \left(\frac{V_0 \cdot C_3}{1000} - \frac{V_2 x}{1000} \right) \text{ moli}$$

Se înlocuiește valoarea lui x :

$$a = \frac{V_0 C_3}{1000 \left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}} \right)}$$

iar, gradul de reducere β a ox_3 se va calcula astfel:

$$\frac{V_0 \cdot C_3}{1000} \text{ moli inițiali} \dots\dots\dots \text{a moli s-au redus}$$

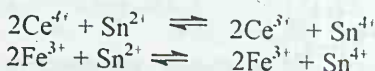
$$100 \text{ moli} \dots\dots\dots \beta \text{ } ox_3$$

$$\beta_{ox_3} = 100 - \frac{1}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_3^0)}{0,059}}} \% \quad (474)$$

Se consideră titrarea amestecurilor Ce^{4+} și Fe^{3+} în HCl 1N cu Sn^{2+} cu concentrațiile: $C_2 = 10^{-2} = C_{Ce^{4+}}$ $C_3 = 10^{-1} = C_{Fe^{3+}}$ și $V_0 = 50 \text{ ml}$

$$E_2^0 = 1,28V; E_3^0 = 0,67V; E_1^0 = 0,15V$$

au loc reacțiile:



Deci: $m = 1$; $n = 1$.

La primul punct de echivalență:

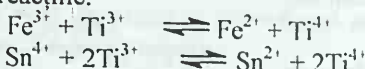
$$E_{e(1)} = E'_c = \frac{1,28 + 2,0,15}{3} = 0,527\text{V}$$

$a = 4,98 \cdot 10^{-3}$ moli iar $\beta_{\text{Fe}^{3+}} = 99,6\%$

Se consideră titrarea amestecului de Fe^{3+} și Sn^{4+} în HCl 1N cu Ti^{3+} în concentrațiile: $C_2 = 10^{-1} = [\text{Fe}^{3+}]$, $C_3 = 5 \cdot 10^{-2} = [\text{Sn}^{2+}]$ și $V_1 = 50$ mL.

$$E_2^0 = 0,67\text{V}; E_3^0 = 0,15\text{V}; E_1^0 = 0,03\text{V}$$

Au loc reacțiile:



Deci $m = 1$, $n = 2$

La primul punct de echivalență:

$$E_{e(1)} = E'_c = \frac{0,67 + 0,03}{2} = 0,35\text{V}$$

$$\beta_{\text{Sn}^{4+}} = \frac{1}{1 + 7,87 \cdot 10^6} = 1,3 \cdot 10^{-5}\%$$

Comparând cele două amestecuri este evident că primul amestec nu poate fi titrat în cele două trepte deoarece $\beta_{\text{Fe}^{3+}}$ se reduce în proporție de 99,6% deci simultan cu Ce^{4+} , la primul punct de echivalență. În schimb în al doilea amestec se poate titra Fe^{3+} în prezența Sn^{4+} cu Ti^{3+} deoarece la primul punct de echivalență interferența Sn^{4+} este nesemnificativă $\beta_{\text{Sn}^{4+}} = 1,3 \cdot 10^{-5}\%$.

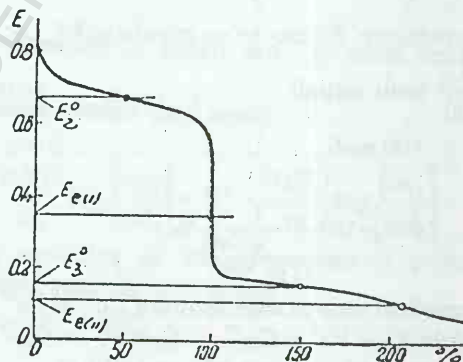


Fig.63. Curba de titrare a amestecului de Fe^{3+} și Sn^{4+} cu Ti^{3+} .

Această curbă reprezintă rezultatul calculelor efectuate cu ajutorul formulelor stabilite la titrarea amestecurilor de oxidanți cu reducător, iar pentru diferite % de Ti^{3+} adăugate valorile potențialelor sunt date în tab.52.

La al doilea punct de echivalență:

$$E_{eq(2)} = \frac{0,03 + 2,0,15}{3} = 0,11V$$

În jurul primului punct de echivalență $\Delta E = 0,346V$, deci o variație mare a potențialului, titrarea va fi exactă pentru un indicator adecvat ales. În jurul celui de al doilea punct de echivalență ΔE este foarte mic, ceea ce dovedește că titrarea Sn^{4+} este însoțită de erori foarte mari, deci nu poate fi luată în considerare.

8.5. INDICATORII REDOX

Sunt substanțe care își modifică o anumită proprietate funcție de potențialul soluției și pot fi considerați reactivi pentru electroni. Un indicator redox trebuie să îndeplinească condițiile:

- să funcționeze cu viteză mare, ca un sistem reversibil;
- să fie sensibil, adică să poată fi folosit în concentrații foarte mici, încât să consume cantități minime de titrant.

Indicatorii redox funcție de proprietatea care se urmărește se clasifică în: de culoare (compuși organici); reactivi ai ionilor, turbidimetrici, de fluorescență.

Există diverse modalități de realizare practică a indicării sfârșitului titrării în titrimetria redox care vor fi prezentate în continuare.

8.5.1. INDICATORII REDOX DE CULOARE

Sunt substanțe organice care au culoare diferită în formă oxidată și redusă. Un astfel de indicator este caracterizat de echilibrul:



unde: I_{ox} este forma oxidată a indicatorului, iar I_{red} este forma redusă a indicatorului.

Pentru sistemul redox (475) expresia potențialul redox este:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} \quad (476)$$

în care E^0 este potențialul normal al indicatorului.

Considerând că schimbarea de culoare este observabilă pentru 10% respectiv 90% indicator transformat, valoarea raportului I_{ox}/I_{red} este

10 respectiv 10^{-1} , și se calculează intervalul de viraj al indicatorului dat de valoarea potențialului la cele două limite:

Considerând că schimbarea de culoare este observabilă pentru 10% respectiv 90% indicator transformat, valoarea raportului I_{ox}/I_{red} este 10 respectiv 10^{-1} , și se calculează intervalul de viraj al indicatorului dat de valoarea potențialului la cele două limite:

$$E_1 = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{90}{10} \approx E^0 + \frac{0,059}{n}$$

$$E_2 = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{10}{90} \approx E^0 - \frac{0,059}{n}$$

Rezultă că intervalul de viraj al unui indicator redox corespunde unui interval de potențial, ale cărui limite se găsesc de o parte și alta a potențialului normal E^0 cu $0,059/n$ volți.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2 \cdot \frac{0,059}{n} \text{ volti} \quad (447)$$

Deoarece n este numărul de electroni pe care îi schimbă indicatorul rezultă că intervalul de viraj al unui indicator redox este cu atât mai îngust, cu cât schimbă mai mulți electroni.

Influența pH-ului asupra intervalului de viraj.

Indicatorii redox de culoare compuși organici sunt acizi slabi sau baze slabe și de aceea potențialul lor normal va depinde de gradul lor de disociere, la rândul său fiind influențat de pH. Pentru potențialul normal al unui indicator redox se poate scrie:

$$E^0 = A + f(\text{pH})$$

în care A este o constantă, iar $f(\text{pH})$ este un termen care depinde de pH. Când $\text{pH} = 0$, $f(\text{pH}) = 0$; $E^0 = A$.

Termenul $f(\text{pH})$ arată variația potențialului normal în volți pentru o variație a pH-ului cu o unitate, astfel încât se poate scrie:

$$f(\text{pH}) = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \cdot \text{pH} \text{ și deci } E^0 = A + \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \cdot \text{pH}$$

Funcție de potențialul normal al indicatorilor organici și de pH intervalul de viraj va fi cuprins între următoarele limite:

$$\left(E^0 + \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \cdot \text{pH} \right) - \frac{0,059}{n} \text{ și } \left(E^0 + \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \cdot \text{pH} \right) + \frac{0,059}{n}$$

unde așa cum s-a arătat mai sus E^0 este potențialul normal al indicatorului la $\text{pH} = 0$. Trebuie menționat faptul că termenul $\Delta E/\Delta \text{pH}$ este o funcție de pH mai complicată, deoarece valoarea sa depinde de pH. De exemplu pentru o serie de indicatori (albastru de metilen, fenol - 2,6 - dibromindofenol etc.) $\Delta E/\Delta \text{pH}$ scade de la o anumită valoare a pH-ului ($\text{pH} > 6$),

iar pentru alții (albastru de toluien) scade de la pH = 4 la pH = 10, apoi crește din nou.

Valoarea $\Delta E/\Delta pH$ depinde de natura indicatorului și este dată de expresia:

$$\frac{\Delta E}{\Delta pH} = \frac{2,303RT}{nF} \text{ sau pentru } 25^{\circ}\text{C } \frac{\Delta E}{\Delta pH} = \frac{0,059}{n}$$

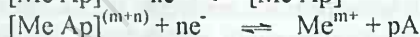
În tabelul 52 sunt dați câțiva indicatori redox de culoare cu parametrii lor caracteristici.

Tabelul 52. Indicatorii redox de culoare cu potențialul normal, termenul $\Delta E/\Delta pH$ corespunzător și modificarea de culoare

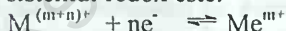
Indicatorul	E^0 în V la pH=0	$\Delta E/\Delta pH$	Dependența de pH	Culoarea indicatorului		Mod de întrebuințare
				Formă oxidată I_{ox}	Formă redusă I_{red}	
Benzidina	0,921	-0,06	Până la pH = 3	incolor	albastru	În H_2SO_4 20%
o-toluidina	0,873	-0,06	idem	incolor	albastru	idem
2,6 dibromifenol-indofenol	0,668	-0,06	Până la pH = 8	incolor	albastru	Sol. apoasă 0,1%
Albastru de metilen	0,532	-0,09	Până la pH = 5	incolor	albastru	idem
Indigotetrasulfonat	0,365	-0,06	Până la pH = 6	incolor	albastru - roșiatic	idem
Indigotrisulfonat	0,332	-0,06	idem	incolor	albastru - roșiatic	idem
Indigodisulfonat	0,291	-0,06	idem		albastru - roșiatic	idem

8.5.2. INDICATORI REDOX REACTIVI AI IONILOR

Sunt combinații colorate ale unui cation cu un reactiv organic în care cationul este un component al unui sistem redox reversibil. Modul de funcționare al acestor indicatori redox poate fi una din reacțiile următoare:



De fapt sistemul redox este:

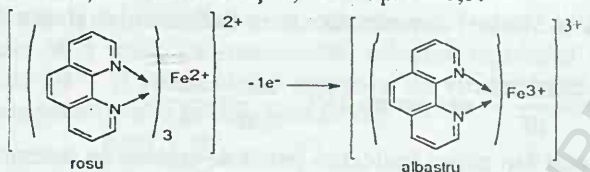


iar A este un reactiv pentru unul din ionii acestui sistem reversibil. Culoarea se schimbă după cum se modifică concentrația ionului respectiv și deci a potențialului soluției.

Din această clasă de indicatori fac parte:

- o-fenantrolina feroasă (feroina) este o combinație complexă a o-fenantrolinei cu ionul ferros $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$. Culoarea trece de la roșu (forma redusă) la albastru deschis (forma oxidată) care este denumită

feroină, E^0 variază funcție de pH și anume: 1,1 V în soluție de H_2SO_4 1N, 1,06 V în soluție de HCl 2 N și 1,13 V la $pH = 0,5$.



- Nitrofenantrolina feroasă (nitroferoina) $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3)_3]^{2+}$ își schimbă culoarea de la roșu – violet (forma redusă) la albastru – verzui (forma oxidată) pentru $E^0 = 1,3$ (în soluție de H_2SO_4 1N).

- Soluția de amidon sau de iodură – amidon. Amidonul formează cu iodul elementar, în prezență de iodură un compus de incuziune (clatrat) de culoare albastră.

Fig.64. Structura schematică
a compusului de incluziune
amido-iod.

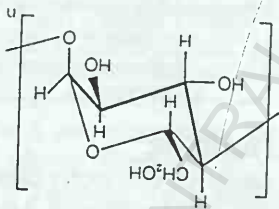
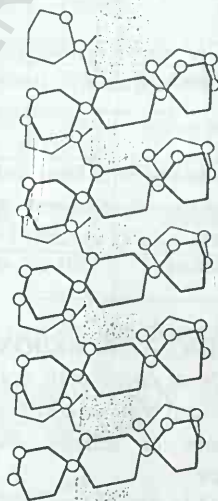


Fig. 65. Structura unității repetabile de amiloză.



Amidonul este constituit din macromolecule înfășurate elicoidal cu un spațiu interior de 5 Å și permite pătrunderea în interior a moleculelor mici (fig. 64). Frația activă a amidonului este amiloza (fig. 65). În prezența iodurii moleculele de iod pot forma lanțuri lungi de ioni I_5^- , care ocupă centrul helixului de amiloză și produc culoarea albastră care ... $[I-I-I-I-I-I]^- \dots [I-I-I-I-I-I]^-$ dispăre la 80°C și re apare la răcire .

Structura acestor compuși de incluziune a fost stabilită prin metoda razelor X. Culoarea se datorează unei interacțiuni a moleculelor de I_2 cu atomii de hidrogen din interiorul elicei de amidon.

De fapt amidonul în sensul strict al cuvântului nu este un indicator redox, căci este cunoscut ca reactiv specific pentru I_2 și schimbarea potențialului nu determină culoarea sa.

Pentru o probabilitate a reacției de 99,7%, limita de diluție este $1 : 2 \cdot 10^5$ corespunzător unei concentrații în iod de 5 mg/L, respectiv $[I_2] = 2 \cdot 10^{-5}$. Dacă în soluție $[I^-] = 10^{-2}$, potențialului la care soluția de iodură – amidon se va colora datorită reacției $2I^- - 2e^- = I_2$ va fi:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \log \frac{2 \cdot 10^{-5}}{(10^{-2})^2} = 0,56V$$

Culoarea soluției se menține până la $E = 0,9V$. De exemplu când $[I_2] = 10^{-3}$ foarte mică se obține:

$$0,9 = 0,62 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-3}}{[I^-]^2} \text{ și } [I^-] = 4,7 \cdot 10^{-7}$$

concentrație insuficientă pentru a se putea forma compusul cu amidonul. Intervalul de viraj al indicatorului amidon-iodură este cuprins între 0,56 - 0,9V. Practic pentru 100 ml soluție se adaugă 5 ml soluție apoasă 0,5% amidon și 3-4 picături dintr-o soluție de KI $10^{-2}M$.

8.5.3. INDICATORI REDOX TURBIDIMETRICI

Sunt compuși anorganici care se reduc la un anumit potențial :

- Tetroxidul de osmiu (OsO_4) – se reduce la dioxid de osmiu albastru-închis:



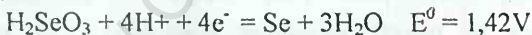
sau la osmiu elementar, negru:



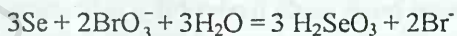
- Clorura aurică ($AuCl_3$) – se reduce până la aur elementar roșu-purpuriu:



- Acidul selenios se reduce la seleniu elementar de culoare roșie după reacția:



Seleniul elementar se utilizează la titrare reducătorilor (de exemplu As^{3+} cu $KBrO_3$). Practic se adaugă soluție de reducător câteva picături dintr-o soluție de H_2SeO_3 și se constată apariția seleniului elementar suspensie de culoare roșie. La sfârșitul titrării soluția se decolorează deoarece are loc oxidare a seleniului conform reacției:



8.5.4. INDICATORI REDOX DE FLUORESCENȚĂ

Sunt substanțe care își schimbă fluorescența funcție de potențialul soluției. Titrările în care se folosesc astfel de indicatori se

efectuează în lumină ultravioletă și prezintă avantajul că se pot aplica și în cazul soluțiilor colorate, cu condiția ca soluțiile reactanților să nu aibă fluorescență proprie. Astfel de indicatori sunt:

-*Rodamina B* utilizată în iodometrie, bromometrie și permanganometrie prezintă proprietatea de a pierde fluorescența în prezența iodului liber și reapare după ce iodul a fost redus la iodură. În prezența bromului dispare fluorescența roșie, dar nu mai reapare când aceasta este redus la Br^- . Permanganatul produce o trecere a fluorescenței roșii în fluorescență verde.

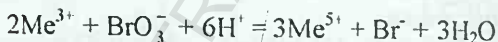
-*Fluoresceina* este întrebuințată în bromometrie și bromatometrie; în prezența bromului, fluorescența verzuie trece în fluorescența brun-roșiatică.

- *α -nafto-flavona* se folosește în iodometrie, bromometrie și bromatometrie. În prezența iodului și a bromului liber, fluorescența puternic albastră dispare.

8.5.5. INDICATORII REDOX IREVERSIBILI

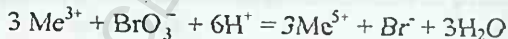
Unii compuși organici intens colorați care suferă oxidării, sau reducerii ireversibile pot fi folosiți ca indicatori redox interni, dacă schimbarea culorii este foarte sensibilă la un mic exces de titrant. Roșul de metil, metiloranjul, indigocarminul sunt decolorați ireversibil de către oxidanți puternici ceea ce face posibilă utilizarea lor ca indicatori redox ireversibili.

Pentru a explica modul de funcționare se consideră următorul exemplu:

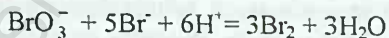


Titrarea are loc în mediu puternic acid. Me^{3+} poate fi Sb^{3+} , As^{3+} dar și alt cation oxidabil ca Tl^+ . Reacția globală are loc în mai multe etape:

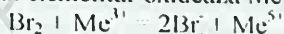
-La începutul titrării are loc oxidare a Me^{5+} direct de către bromat:



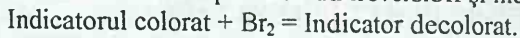
-Bromura formată în reacția anterioară reacționează cu bromatul rezultând brom elementar:



- Bromul elementar oxidează Me^{3+} la Me^{5+} :



Bromul elementar rezultat poate oxida ireversibil și indicatorul:

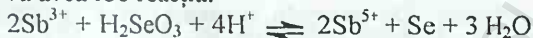


Exactitatea titrării depinde de viteza ultimelor reacții și anume o viteză mare de oxidare a cationului Me^{3+} și o viteză mică de oxidare ireversibilă a indicatorului cu același oxidant.

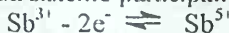
8.5.6. INDICAREA SFÂRȘITULUI TITRĂRII FĂRĂ CONSUM DE REACTIV

Pentru a nu se consuma reactiv în vederea virajului final al indicatorului, trebuie să se folosească substanțe, care să fie în formă oxidată dacă titrantul este în formă redusă și invers. Acești indicatori suferă deci două transformări inverse, una la începutul titrării când se adaugă în soluție și una la sfârșitul titrării.

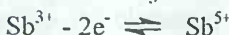
Un astfel de caz îl constituie acidul selenios folosit ca indicator la titrarea Sb^{3+} ce va explica mecanismul de funcționare al acestui indicator. Prin adăugarea acidului selenios (indicator) soluției clorhidrice de Sb^{3+} va avea loc reacția:



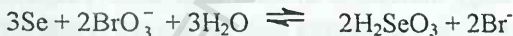
Cele două sisteme participante la reacție sunt:



Soluția se colorează în roșu datorită seleniului elemental. SeO_3^{2-} va oxida o foarte mică parte din ionii Sb^{3+} , așa că la începutul titrării, titrantul BrO_3^- va reacționa cu ionii Sb^{3+} existenți în soluție, după adăugarea indicatorului conform reacției:



În jurul punctului de echivalență, când tot Sb^{3+} a fost trecut în Sb^{5+} are loc reacția:

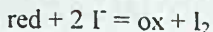


Pentru fiecare atom de seleniu se consumă patru echivalenți de BrO_3^- , adică exact atât cât ar fi fost necesar pentru cei patru echivalenți de Sb^{3+} care au fost oxidați inițial de fiecare moleculă de acid selenios. Punctul de echivalență este marcat de dispariția culorii roșie.

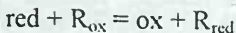
8.5.7. INDICAREA SFÂRȘITULUI TITRĂRII CU PUNCT FINAL EXTRAS.

Este de fapt o variantă a indicării fără consum de titrant și se întâlnește la titrările permanganometrice, bromatometrice, iodometrice,

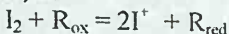
cerimetrice, care se execută cu ICl și cloroform. La adaosul de ICl are loc reacția:



iar solventul se colorează în violet. În continuare are loc reacția de titrare:



iar la sfârșit:



simultan cu trecerea culorii solventului de la violet la incolor sau galben deschis (culoarea ICl).

8.5.8. AUTOINDICAREA

Dacă unul din participanții la reacția de titrare este puternic colorat, poate fi indicator. De exemplu permanganatul de potasiu în mediu acid la titrarea reducătorilor va produce după punctul de echivalență a colorației slab roz.

8.5.9. ALEGEREA INDICATORULUI ÎN TITRAREA REDOX

Indicatorul se alege astfel încât potențialul de apariție a culorii să fie cât mai apropiat de potențialul de echivalență. Se calculează valorile potențialului corespunzătoare curbei de titrare. Se alege indicatorul al cărui interval de viraj (exprimat în volți) este cuprins între valorile de potențial din jurul punctului de echivalență, determinate de eroarea admisă. Dacă nu există un astfel de indicator se alege acela, pentru care schimbarea de culoare este mai apropiată de potențialul de echivalență. Se calculează eroarea de titrare ce însoțește determinarea.

Pentru curbele de titrare/asimetrice $m \neq n$ dacă nu există un indicator care să-și schimbe culoarea exact la potențialul de echivalență (caz teoretic) se va alege indicatorul al cărui interval de viraj este situat de acea parte a punctului de echivalență unde ΔE are valori mai mari.

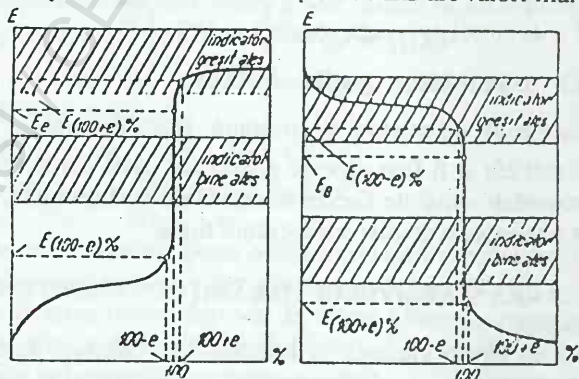


Fig. 66. Alegerea indicatorului în titrările cu curbe de titrare nesimetrice ($m \neq n$)

8.6. EROAREA DE TITRARE ÎN TITRIMETRIA REDOX

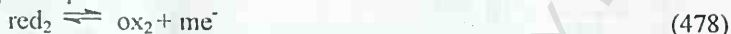
Eroarea de titrare se datorează schimbării culorii indicatorului la un alt potențial decât cel de echivalență. De fapt aceasta constă într-un volum în plus sau în minus de titrant față de volumul de echivalență.

8.6.1. TITRAREA REDUCĂTORILOR CU OXIDANȚI

Pentru reacția generală de titrare:



la care participă sistemele redox:



Se disting două cazuri:

a) Indicatorul își schimbă culoarea înainte de punctul de echivalență $E_i < E_e$, înseamnă că rămâne o mică cantitate de red_2 netitrată, iar eroarea de titrare va fi cu semnul minus și poate fi exprimată procentual:

$$E.T. = - (100 - X) \quad (480)$$

Funcție de sistemul redox implicat până la punctul de echivalență (478) se obține:

$$E_i = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{X}{100 - X}$$

de unde:

$$\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059} = \log \frac{X}{100 - X}$$

iar X va fi:

$$X = \frac{10^{\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059}}}{1 + 10^{\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059}}}$$

Se înlocuiește X în (480) și se neglijează la numitor termenul 1 față de

$10^{\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059}}$ deoarece $E_i > E_2^0$, iar după efectuarea calculelor rezultă:

$$E.T. = -100 \frac{1}{10^{\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059}}} \quad (481)$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență $E_i > E_e$, înseamnă că s-a adăugat o mică cantitate de ox_1 în exces, iar eroarea de titrare va fi cu semnul plus și poate fi exprimată procentual:

$$E.T. = X - 100 \quad (482)$$

Funcție de sistemul redox implicat după punctul de echivalență (479) se obține:

$$E_i = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{X-100}{100}$$

de unde:

$$\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059} = \log \frac{X-100}{100}$$

$$\frac{X-100}{100} = 10^{\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059}}$$

Dar $X - 100$ reprezintă tocmai eroarea de titrare:

$$E.T. = 100 \cdot 10^{\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059}}$$

Pentru exemplificare să considerăm titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} discutată anterior, pentru care există indicatorii cu : $E_i = 0,9\text{V}$ și $E_i = 1,26\text{V}$. Se cunosc: $E_2^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,78\text{V}$; $E_1^0 = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,4\text{V}$ și $E_c = 1,1\text{V}$.

Se calculează eroarea de titrare astfel:

a) Pentru primul indicator deoarece $E_i < E_c$

$$E.T. = -100 \cdot \frac{1}{10^{\frac{(0,9 - 0,78)}{0,059}}} = -0,85\%$$

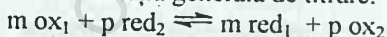
b) Pentru al doilea indicator $E_i > E_c$

$$E.T. = 100 \cdot 10^{\frac{(1,26 - 1,44)}{0,059}} = 0,00789\%$$

Deoarece în valoarea absolută eroarea de titrare produsă de al doilea indicator este mai mică, acesta va fi adecvat titrării menționate.

8.6.2. TITRAREA OXIDANȚILOR CU REDUCĂTORI

Pentru reacția generală de titrare:



la care participă sistemele redox:



se disting două cazuri:

a) Indicatorul își schimbă culoarea înaintea punctului de echivalență $E_i < E_c$, înseamnă că, rămâne o mică cantitate de ox_1 netitrată, iar eroarea de titrare va fi cu semnul minus și poate fi exprimată procentual:

$$E.T. = - (100 - X) \quad (486)$$

Funcție de sistemul redox implicat până la punctul de echivalență (484) se obține:

$$E_i = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = E_1^0 + \frac{0,059}{p} \log \frac{100 - X}{100}$$

de unde:

$$\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059} = \log \frac{100 - X}{100}$$

iar X va fi :

$$X = 100 - \frac{1}{1 + 10^{\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059}}}$$

Se înlocuiește X în (486) și se neglijează la numitor termenul

$\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059}$ față de 1 deoarece $E_i < E_1^0$, iar după efectuarea calculelor rezultă:

$$\text{E.T.} = -100 \cdot 10^{\frac{(E_i - E_1^0) \cdot p}{0,059}} \quad (487)$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență $E_i < E_e$. Înseamnă că s-a adăugat o mică cantitate de red_2 în exces (s-a depășit punctul de echivalență), iar eroarea de titrare va fi cu semnul plus și se poate exprima procentual:

$$\text{E.T.} = X - 100 \quad (488)$$

Funcție de sistemul redox implicat după punctul de echivalență (485) se obține:

$$E_i = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = E_2^0 + \frac{0,059}{m} \log \frac{100}{X - 100}$$

de unde:

$$\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059} = \log \frac{100}{X - 100}$$

Dar $X - 100$ reprezintă tocmai eroarea de titrare :

$$\text{E.T.} = 100 - \frac{1}{10^{\frac{(E_i - E_2^0) \cdot m}{0,059}}} \quad (489)$$

Pentru exemplificare să considerăm titrarea Fe^{3+} cu Sn^{2+} discutată anterior pentru care există indicatorii cu : $E_i = 0,41$ și $E_e = 0,24$. Se cunosc:

$$E_1^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,67\text{V}; \quad E_2^0 = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15\text{V}; \quad E_e = 0,33\text{V}$$

Eroarea de titrare se calculează astfel:

a) Pentru primul indicator deoarece $E_i < E_e$.

$$E.T. = -100 \cdot 10^{\frac{(0,41-0,67)}{0,059}} = -3,29 \cdot 10^{-3}\%$$

b) Pentru al doilea indicator deoarece $E_i > E_e$

$$E.T. = 100 \frac{1}{10^{\frac{(0,24-0,15)^2}{0,059}}} = 7,87 \cdot 10^{-2}\%$$

Deoarece primul indicator produce o eroare de titrare în valoarea absolută mai mică decât al doilea acesta se va alege pentru titrarea menționată.

8.7. REACTIVI REDOX COMUNI UTILIZAȚI ÎN TITRIMETRIE

Titările se efectuează frecvent cu reactivi oxidanți, iar în cazul unor reducători care reacționează cu oxigenul atmosferic condițiile de lucru sunt speciale.

8.7.1. MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ANALITULUI

Pentru mulți analiți este necesar de a modifica starea lor de oxidare, înainte de a fi titrați cu un agent oxidant sau reducător. De exemplu $Mn(II)$ poate fi cantitativ preoxidat la MnO_4^- și apoi titrat cu soluție standard de Fe^{2+} . Această reacție prealabilă trebuie să fie cantitativă și trebuie să se poată îndepărta sau distruge excesul reactivului utilizat.

8.7.1.1. Preoxidarea

Există câțiva oxidanți puternici disponibili, care pot fi ușor îndepărtați după preoxidare.

Peroxidisulfatul ($S_2O_8^{2-}$ numit și persulfat) este un agent oxidant puternic și necesită Ag^+ drept catalizator.

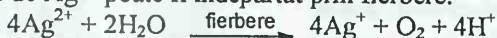
Excesul de reactiv este distrus prin fierberea soluției după oxidarea completă a analitului:



Amestecul $S_2O_8^{2-} / Ag^+$ este capabil de a oxida $Mn(II)$ la MnO_4^- , $Ce(II)$ la $Ce(IV)$, $Cr(III)$ la $Cr_2O_7^{2-}$ și $V(IV)$ la $V(V)$.

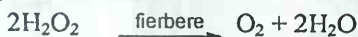
- *Oxidul de Ag(II)* (AgO) se dizolvă în acizi minerali concentrați conducând la Ag^{2+} , cu o putere oxidantă similară combinației $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$.

Excesul de Ag^{2+} poate fi îndepărtat prin fierbere:



- *Bismutatul de sodiu* (NaBiO_3) este de tărie oxidantă similară Ag^{2+} și $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Excesul de oxidant solid se îndepărtează prin filtrare.

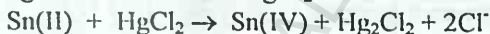
- Peroxidul de hidrogen (H_2O_2) este un bun oxidant în soluții bazice. El poate transforma Co(II) la Co(III) , Fe(II) la Fe(III) și Mn(II) la Mn(IV) . În soluție acidă el poate reduce $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ la Cr^{3+} și MnO_4^- la Mn^{2+} . Excesul de H_2O_2 se disproporționează spontan prin fierberea soluției:



- *Acidul percloric* (HClO_4) concentrat 72%, la fierbere este un agent oxidant comun, dar periculos. HClO_4 poate fi utilizat pentru distrugerea materiei organice (prin oxidare la CO_2) și transformând componenți anorganici la stări de oxidare superioare.

8.7.1.2. Prereducerea

- *Clorura stanoasă* (SnCl_2) a fost întrebuințată pentru a reduce Fe(III) la Fe(II) în HCl fierbinte. Excesul de agent reducător este distrus prin adăugarea unui exces de HgCl_2 :



- *Clorura cromoasă* (CrCl_2) este un reducător foarte puternic, iar excesul rămas după prereducere este distrus de către oxigenul atmosferic.

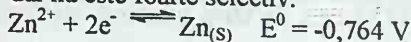
- *Dioxidul de sulf* (SO_2) și hidrogenul sulfurat (H_2S) sunt agenți reducători blânzi, care pot fi îndepărtați prin fierberea soluției acide după ce reducerea este completă.

- O tehnică de prereducere importantă utilizează o coloană umplută cu un agent reducător solid. Fig. 67 arată reductorul Jones, care este umplut cu zinc acoperit cu amalgam de zinc. Amalgamul este preparat prin amestecarea zincului granule cu o soluție apoasă de HgCl_2 2% pentru 2 minute, după care se spală cu apă. De exemplu o probă de Fe(III) poate fi redusă la Fe(II) prin trecerea printr-un reductor Jones utilizând H_2SO_4 1M ca solvent. Coloana se spală bine cu apă, și soluția rezultată se titrează cu MnO_4^- , Ce(IV) sau $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. În paralel se realizează o probă martor.

Mulți dintre analiții reduși pot fi ușor reoxidați de către oxigenul atmosferic. Pentru a evita oxidarea în aer, analitul redus poate fi colectat într-o soluție care conține un exces de Fe(III) . Ionul feric este redus

imediat la Fe(II), care este stabil în mediu acid. Fe(II) este apoi titrat cu un oxidant. Pe această cale pot fi analizate elementele: Cr, Ti, Y și Mo.

Zincul este un agent reducător puternic pentru reducătorul Jones, dar nu este foarte selectiv.



Mai selectiv este reductorul Walden umplut cu Ag solid și HCl 1M. Potențialul de reducere pentru cuplul Ag – AgCl (0,222V) este suficient de ridicat pentru ca specii ca Cr^{3+} și TiO^{2+} să nu fie reduse și să nu interfere în analiza Fe^{3+} . Reductorul cel mai selectiv este cel umplut cu Cd metalic granular. În determinarea oxizilor de azot pentru monitorizarea poluării aerului, gazele sunt mai întâi convertite la NO_3^- , care nu se analizează ușor. Prin trecerea nitratului printr-o coloană umplută cu Cd, NO_3^- se reduce la NO_2^- , pentru care se poate aplica o metodă de analiză convenabilă.

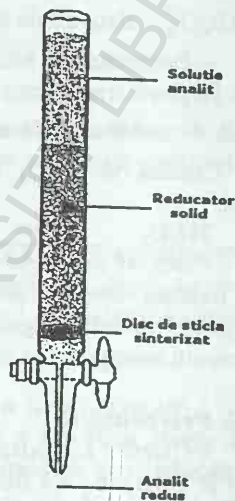
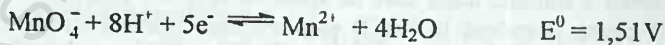


Fig. 67. Reductorul Jones

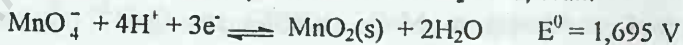
Dezavantajul reductoarelor este faptul că operația este de durată, laborioasă și umplutura scumpă.

8.7.2. OXIDAREA CU PERMANGANAT DE POTASIU

Permanganatul de potasiu (KMnO_4) este un agent oxidant cu o culoare intensă violet. În soluții puternic acide ($\text{pH} \leq 1$) el se reduce la Mn^{2+} incolor.



În soluție neutră sau alcalină, produsul este MnO_2 solid, brun:



În soluții foarte puternic alcaline (NaOH 2M) se obține ionul manganat verde:



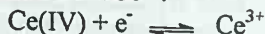
Cele mai importante titrări cu KMnO_4 sunt date în tabelul 53. Pentru titrări în mediu puternic acid cu soluții concentrate KMnO_4 este și autoindicator.

Tabelul 53. Aplicații analitice ale titrării permanganometrice

Specia analizată	Reacția de oxidare	Observații
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	Fe^{3+} se reduce la Fe^{2+} cu Sn^{2+} sau cu reductorul Jones. Titrarea se conduce într-un mediu de HCl 1M sau H_2SO_4 1M care conține Mn(II) , H_3PO_4 și H_2SO_4 . Mn(II) inhibă oxidarea Cl^- prin MnO_4^- . H_3PO_4 complexează Fe(III) prevenind formarea complexilor Fe(III) cu clorura, de culoarea galbenă.
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se adaugă 95% titrant la 25°C apoi se termină titrarea la $55 - 60^\circ\text{C}$.
Br^-	$\text{Br}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{g}) + \text{e}^-$	Se titrează într-o soluție H_2SO_4 2M la fierbere pentru a îndepărta $\text{Br}_2(\text{g})$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se titrează în H_2SO_4 1M
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se adaugă un exces de soluție standardizată de KMnO_4 și se retitrează după 15 min. la 40°C cu Fe(II)
As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se titrează în HCl 1M cu KI sau Cl catalizatori
Sb(III)	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se titrează în HCl 2M
Mo(III)	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Se reduce Mo într-un reductor Jones și se captează Mo^{3+} într-un exces de Fe^{3+} în H_2SO_4 1M. Se titrează Fe^{2+} format.
$\text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ etc.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se precipită ionii cu acid oxalic sub formă de oxalați. Se dizolvă precipitatul în acid și se titrează $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ format.
K^+	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11\text{e}^-$	Se precipită hexanitrocobaltiatul de potasiu și sodiu. Se dizolvă în acid și se titrează. Co^{3+} se reduce la Co^{2+} și HNO_2 se oxidează la NO_3^- .
Na^+	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se precipită: $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{ClH}_3\text{COO})_9$. Se dizolvă în acid, se reduce UO_2^{2+} și se titrează.
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{HSO}_4^-$	Peroxidisulfatul se adaugă la un exces de soluție standard de Fe^{2+} . Fe^{2+} nereacționat se titrează cu MnO_4^-
PO_4^{3-}	$\text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	Se precipită $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ și se dizolvă în H_2SO_4 . Se reduce Mo(VI) și se titrează.

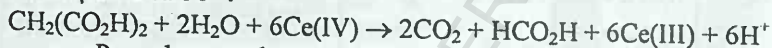
8.7.3. OXIDAREA CU CE (IV)

Reducerea Ce(IV) la Ce (III) decurge total în soluție acidă. Acvoionul $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ probabil nu există în astfel de soluții, iar ionul de ceriu se leagă de contraionul foarte puternic acid (ClO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) dând o varietate de complecși. Aceste interacții sunt reflectate de variația potențialului formal $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:



E^0 : 1,7V în HClO_4 1M, 1,61V în HNO_3 1M; 1,44 V în H_2SO_4 1M; 1,28 V în HCl 1M.

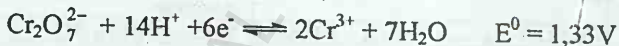
Ce (IV) poate înlocui KMnO_4 în multe aplicații menționate anterior. Poate fi utilizat pentru analiza cantitativă a acidului malonic prin încălzirea probei în HClO_4 4M cu un exces de Ce(IV) și retirarea Ce (IV) nereacționat cu Fe^{2+} .



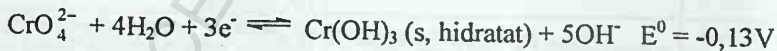
Procedee analoage sunt aplicabile pentru diverși alcooli, aldehide, cetone acizi carboxilici..

8.7.4. OXIDAREA CU DICROMAT DE POTASIU

În soluții acide, ionul dicromat (portocaliu) este un oxidant puternic care este redus la ionul Cr^{3+} :



În HCl 1M, potențialul formal este 1V iar în H_2SO_4 2M este 1,11V, astfel încât dicromatul este un agent oxidant mai slab oxidant decât MnO_4^- sau Ce(IV). În soluții bazice $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ este convertit la ionul cromat (galben) CrO_4^{2-} a cărui abilitate oxidantă este nulă.



Avantajul $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este acela că dacă este pur el este un standard primar, soluția sa este stabilă și este un reactiv ieftin. Deoarece $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ este portocaliu și complecșii Cr^{3+} pot fi de la verde la violet trebuie să se utilizeze indicatori cu culori distincte pentru determinarea punctului final.

Se utilizează mai ales pentru determinarea Fe^{2+} și indirect pentru multe specii pentru care va oxida Fe^{2+} la Fe^{3+} . În analiza indirectă proba se tratează cu un exces cunoscut de Fe^{2+} și Fe^{2+} nereacționat se va titra cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pe această cale pot fi analizate speciile: ClO_3^- , NO_3^- ; MnO_4^- și peroxizii organici.

8.7.5. METODE CARE IMPLICĂ IODUL

Un număr foarte mare de procedee analitice se bazează pe reacțiile cu iodul. Când un analit reducător se titrează direct cu iodul (formându-se I^-) metoda se numește iodimetrie. În iodometrie un analit oxidant se adaugă la un exces de I^- pentru a produce iodul, care este apoi titrat cu o soluție standard de tiosulfat.

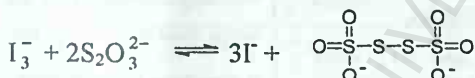
Iodul molecular, este foarte puțin solubil în apă ($1,33 \cdot 10^{-3}$ M la 20°C), însă solubilitatea sa se intensifică mult prin complexarea cu iodură.



Forma sub care se întrebuițează iodul ca titrant sau produs prin reacția cu analitul este I_3^- și nu I_2 .

Utilizarea tiosulfatului de sodiu

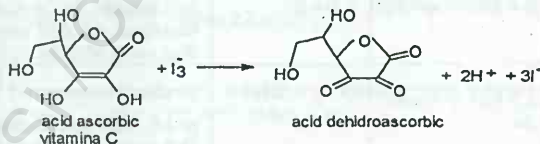
Tiosulfatul de sodiu este un titrant universal pentru triodură. În soluție neutră sau acidă, triodura oxidează tiosulfatul la tetrataionat:



În soluție bazică I_3^- disproporționează la I^- și HOI. Din cauză că hipioditul oxidează tiosulfatul la sulfat, se modifică stoechiometria reacției și titrarea I_3^- cu tiosulfatul nu se va conduce în mediu bazic.

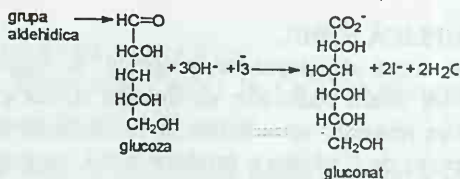
8.7.5.1. Aplicații analitice ale iodului

Agenții reducători pot fi titrați direct cu I_3^- în prezența amidonului, când punctul final se observă prin apariția culorii intense albastre a complexului amidon-iod. Un exemplu este determinarea iodimetrică a vitaminei C:



În anumite cazuri excesul de I_3^- (soluție standardizată) este întrebuițat pentru a realiza o reacție completă, ca în cazul analizei glucozei și a altor zaharuri reducătoare (zaharuri cu grupa aldehydică).

Reacția este condusă în mediu bazic, apoi se acidulează și excesul de I_3^- este retitrat cu tiosulfat, soluție standardizată. Exemple de titrări iodimetrice sunt prezentate în tabelul 54.



Tabelul 54. Titrări cu soluție standardizată de triodură (titrări iodimetrice).

Specia analizată	Reacția de oxidare	Observații
As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titrare directă în soluție de NaHCO_3 cu I_3^-
Sb(III)	$\text{SbO}(\text{O}_2\text{CCHOHCHOHCO}_2)^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbO}_2(\text{O}_2\text{CCHOHCHOHCO}_2)^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Titarea directă în soluție de NaHCO_3 , întrebuițând tartratul pentru a masca As(III)
Sn(II)	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	Sn(IV) este la Sn(II) cu granule de Pb sau Ni în HCl 1M și titrat în absența oxigenului
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Se titrează în soluție de NaHCO_3
SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se adaugă analitul la un exces de soluție standard de I_3^- , în acid diluat și se retitrează I_3^- cu tiiosulfat.
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se tratează proba cu H_2S cu un exces de I_3^- în HCl 1M și se retitrează cu tiiosulfat
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ etc.	$\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{MeS(s)} + 2\text{H}^+$ $\text{MeS(s)} \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^-$	Sulfura corespunzătoare ionului metalic se dizolvă în HCl 3M cu un exces de I_3^- și se retitrează cu tiiosulfat
Cisteina, glutatiunul, acidul tioglicolic	$2\text{RSH} \rightleftharpoons \text{RSSR} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se titrează compusul sulfidril la pH 4 - 5 cu I_3^-
HCN	$\text{I}_2 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{ICN} + \text{I}^- + \text{H}^+$	Se titrează în tampon carbonat-bicarbonat utilizând titrarea cu punct final extras (CHCl_3)
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_2\text{CO} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Se adaugă un exces de I_3^- și NaOH la probă. După câteva minute se adaugă HCl și retitrează cu tiiosulfat
Glucoză și alte zaharuri reducătoare	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{CH}} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Se adaugă I_3^- și NaOH la probă. După câteva minute se adaugă HCl și se retitrează excesul de tiiosulfat
Acidul ascorbic (vitamina C)	S-a dat reacția la 8.7.5.1.	Titarea directă cu I_3^-
H_3PO_3	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Se titrează în soluție de NaHCO_3

Tabelul 55. Titrarea I_3^- produs de către analit (titrări iodometrice)

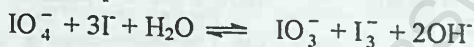
Specia analizată	Reacția	Observații
Cl_2	$Cl_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_3^-$	Reacția în acid diluat
$HOCl$	$HOCl + H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + H_2O$	Reacția în H_2SO_4 0,5M
Br_2	$Br_2 + 3I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_3^-$	Reacția în acid diluat
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 9I^- \rightleftharpoons Br^- + 3I_3^- + 3H_2O$	Reacția în H_2SO_4 0,5M
IO_3^-	$2IO_3^- + 16I^- + 12H^+ \rightleftharpoons 6I_3^- + 6H_2O$	Reacția în HCl 0,5M
O_2	$O_2 + 4Mn(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_3 + 6H^+ + 6I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 2I_3^- + 6H_2O$	Proba se tratează cu Mn^{2+} , $NaOH$ și KI . După câteva minute se diluează cu H_2SO_4 și se titrează I_3^-
H_2O_2	$H_2O_2 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_3^- + 2H_2O$	Reacția decurge în H_2SO_4 1M cu NH_4MoO_3 drept catalizator
O_3	$O_3 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_3^- + H_2O$	O_3 este trecut prin soluție KI 2% neutră. Se adaugă H_2SO_4 și se titrează
NO_2^-	$2HNO_3 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons 2NO + I_3^- + 2H_2O$	Oxidul nitric se îndepărtează (prin barbotarea CO_2 generat în situ) înainte de a titra I_3^-
$As(V)$	$H_3AsO_3 + 2H^+ + 3I^- \rightleftharpoons H_3AsO_4 + I_3^- + H_2O$	Reacția în HCl 5M
$Sb(V)$	$SbCl_6^- + 3I^- \rightleftharpoons SbCl_4^- + I_3^- + 2Cl^-$	Reacția în HCl 5M
$S_2O_8^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + I_3^-$	Reacția în soluție neutră. Apoi se acidulează și se titrează
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + I^- \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_3^-$	NH_4I se utilizează ca tampon
$Fe(CN)_6^{3-}$	$2Fe(CN)_6^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe(CN)_6^{4-} + I_3^-$	Reacția în HCl 0,1M
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 8H^+ + 15I^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_3^- + 8H_2O$	Reacția în HCl 0,1M
MnO_2	$MnO_2(s) + 4H^+ + 3I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + I_3^- + 2H_2O$	Reacția în H_3PO_4 0,5 M sau HCl
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 9I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$	Reacția în 0,4 HCl M decurge în câteva minute și este foarte sensibilă la oxidarea în aer
$Ce(IV)$	$2Ce(IV) + 3I^- \rightleftharpoons 2Ce(III) + I_3^-$	Reacția în H_2SO_4 1M

8.7.5.2. Metode iodometrice

Analiza iodometrică constă în titrarea I_3^- eliberat din proba tratată cu KI cu tiosulfat. Amidonul se adăugă în apropierea punctului final. Câteva aplicații sunt prezentate în tabelul 55.

8.7.6. ANALIZA COMPUȘILOR ORGANICI CU ACID PERIODIC

Acidul periodic este un agent oxidant puternic, care există funcție de condițiile experimentale sub formă de acid paraperiodic (H_3IO_6), acid metaperiodic (HIO_4) și diverse forme deprotonate ale acizilor. Metaperiodatul de sodiu ($NaIO_4$) este utilizat uzual pentru a prepara o soluție, care este standardizată prin adăugarea unui exces de KI în soluția de bicarbonat la pH 8-9.



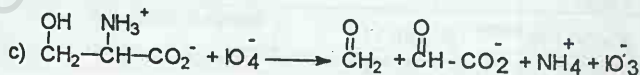
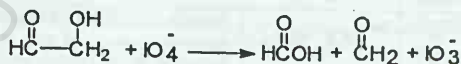
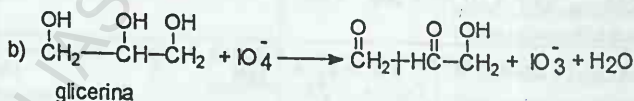
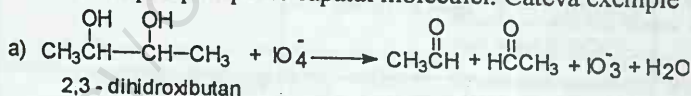
I_3^- eliberat este titrat cu tiosulfat. În mediu acid reacția decurge astfel:



Soluțiile de periodat sunt întrebuințate în special pentru analiza compușilor organici (mai ales carbohidrații) care conțin următoarele grupe funcționale: hidroxil adiacent la hidroxil; carbonil adiacent la hidroxil; carbonil adiacent la carbonil; amină adiacentă la hidroxil; amină adiacentă la carbonil. În această oxidare cunoscută ca reacția Malaprade legătura C-C între două grupe funcționale este ruptă și se produc următoarele modificări:

- o grupă hidroxil se oxidează la aldehydă sau cetonă;
- o grupă carbonil se oxidează la un acid carboxilic;
- o amină este convertită la o aldehydă și amoniac (sau amină substituită dacă compusul original a fost o amină secundară).

Când există mai mult decât trei grupe funcționale adiacente oxidarea începe aproape de capătul moleculei. Câteva exemple sunt:



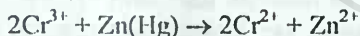
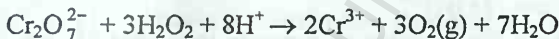
serină

Reacțiile au loc la temperatura camerei, în aproximativ 1 oră cu un exces cunoscut de periodat. La temperatură ridicată se produc o serie de oxidări nespecifice. Se pot adăuga solvenți astfel ca metanol, etanol, dioxan sau acid acetic pentru a mări solubilitatea compusului organic. După ce avut loc reacția, periodatul nereacționat este analizat prin reacția urmată de titrarea cu timpul a I_3^- eliberat.

Titări cu agenți reducători

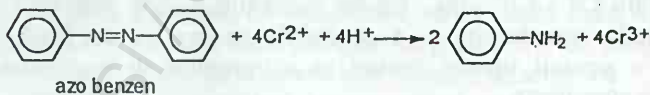
Titările cu agent reducători prezintă dezavantajul instabilității unora în prezența oxigenului și trebuie păstrați și întrebuințați în atmosferă inertă. Reactivii pentru titrările reducătoare includ Fe(II), Cr(II), Ti(III), $Hg_2(NO_3)_2$ arsenit de sodiu, acid oxalic, hidrazină, hidrochinonă, metiloranj și acidul ascorbic. Soluțiile de Fe(II) în H_2SO_4 1M sunt stabile la oxigen și sunt întrebuințate pentru a standardiza oxidanții puternici astfel ca MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Ce(IV), Au(III), V(V).

Ionul cromos se prepară prin reducerea $K_2Cr_2O_7$ cu H_2O_2 , urmat de amalgam de zinc, fiind cel mai puternic agent reducător utilizat în analiza titrimetrică:



Soluția cromoasă trebuie protejată complet de oxigen la păstrare și utilizare. Poate fi standardizată prin titrare cu Cu(II) în HCl 6M când se formează Cu(I) și Cr^{3+} .

Speciile care pot fi analizate cu Cr(II) ca titrant includ $Fe(CN)_6^{3-}$, NO_3^- , CN^- , Fe(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), W(VI), Ag(I), Au(III), Hg(II), Sn(IV), Sb(V), Bi(III) și Se(IV). Compușii organici nitro, nitrozo, și azo se reduc rapid la temperatura camerei la aminele lor corespunzătoare prin exces de Cr(III).



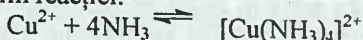
Excesul de Cr(II) este retitrat cu soluții standard de Fe(III), Ti(III).

9. ECHILIBRE ÎN SOLUȚII DE COMPLECȘI

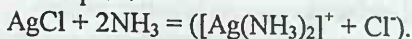
9.1. REACȚII DE COMPLEXARE

Reacțiile cu formare de complecși se mai numesc reacții cu schimb de ioni sau molecule. Din interacțiunile ionilor sau a moleculelor, cu molecule polare sau ioni rezultă specii chimice denumite complecși,

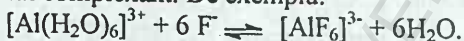
formate dintr-un ion metalic central asociat cu un număr oarecare de molecule neutre sau ioni. De exemplu Cu^{2+} formează un complex solubil de culoare albastră prin combinarea cu patru molecule de amoniac conform reacției:



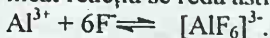
Clorura de argint se dizolvă în soluție de amoniac tot datorită formării unui ion complex:



Considerând sarcina și dimensiunile ionilor metalici este evident că aceștia nu pot exista liber în soluții și se asociază cu contra-ioni sau alte specii prezente în soluție, care posedă perechi de electroni neparticipanți, formând ioni complecși. În primul rând se asociază cu moleculele de solvent formând solvo-complecși, iar în cazul obișnuit al apei vor forma acvo-complecși. De aceea, într-o reacție de complexare de fapt se înlocuiesc moleculele de solvent, legate de ionul metalic, prin cele ale agentului complexant. De exemplu:



În mod curent, când se scrie o reacție de complexare nu se indică această etapă, încât reacția se redă astfel:



Ionul metalic din complex se numește ion central (atom central) sau generator de complex, iar atomii sau moleculele legate de atomul central se numesc liganzi sau adenzi. Dacă se notează cu M generatorul de complex, iar cu L liganzii (obișnuit fără a se indica sarcina) se poate scrie reacția generală de complexare:



n reprezintă numărul liganzilor din complex și se numește indice de coordinare a generatorului de complex, numărul maxim fiind notat cu N . Combinațiile care au $n < N$ se numesc coordinativ nesaturate. Indicele de coordinare variază, frecvent fiind 6 (Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} etc), 4 pentru Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} etc dar poate fi și 2, 3, 8. Este ușor de a scrie formula complexului și a se stabili sarcina lui ca fiind suma algebrică a sarcinii ionului central și a liganzilor dacă se cunoaște numărul de coordinare.

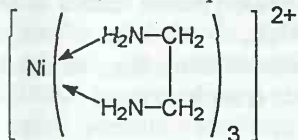
Liganzii pot ocupa și un singur loc de coordinare numindu-se monodentați (NH_3 , CN^- , F^- etc), iar cei care conțin mai mulți atomi în moleculă cu perechi de electroni neparticipanți pot ocupa mai multe locuri coordinative numindu-se polidentați (de exemplu etilendiamina).

Combinațiile complexe sunt numeroase și variate datorită numărului mare de cationi generatori de complecși și a liganzilor

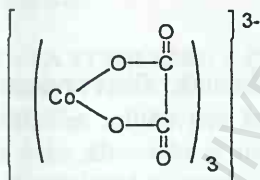
anorganici și mai ales organici. Fără a face o clasificare riguroasă menționăm câteva grupe de complecși din punct de vedere analitic:

- complecși neutri: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
- complecși anionici: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$
- complecși cationici: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
- complecși chelați în care ciclurile pot fi realizate:

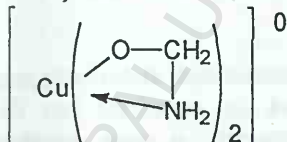
a) – prin legături coordinative, de exemplu Ni^{2+} cu etilendiamina:



b) – prin legături normale (covalente), de exemplu Co^{2+} cu oxalatul:

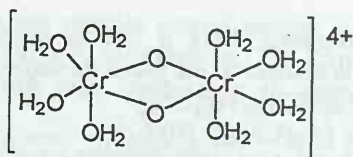


c) – prin legături normale și coordinative de exemplu Cu^{2+} cu glicina:



Ultima clasă de complecși constituie clasa complecșilor interni sau chelați. Pentru ca un ligand să poată forma un chelat el trebuie să posede o grupare acidă și o grupare cu atomi donori. Această clasă de complecși sunt în general neelectroliți, greu solubili în apă, solubili în solvenți organici, sunt puternic colorați și sunt frecvent întrebuințați în analiza chimică. Ca agenți de complexare se utilizează reactivii organici care au masa moleculară mare în raport cu generatorul de complex și de aceea metodele de analiză instituite sunt deosebit de sensibile.

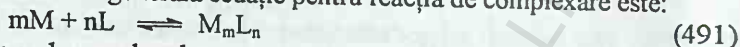
Se disting complecși mononucleari care conțin un singur generator de complex și toate exemplele date fac parte din această clasă. Complecșii polinucleari au o sferă de coordinare în care se află mai mulți atomi centrali legați între ei prin punți de liganzi. Formarea acestui tip de complecși este legată de proprietatea liganzilor care pot coordina prin aceeași grupă funcțională doi atomi metalici. De exemplu într-o soluție alcalină conținând ioni $\text{Cr}(\text{III})$ se formează complexul binuclear de forma:



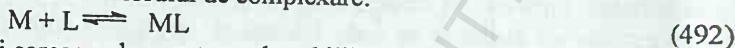
9.2. STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

9.2.1. CONSTANTĂ DE STABILITATE

Cea mai generală ecuație pentru reacția de complexare este:



Când $m = 1$ complexul este mononuclear, iar când $n = 1$, este cel mai simplu caz al echilibrului de complexare:



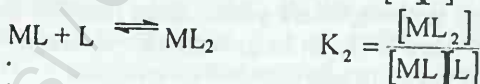
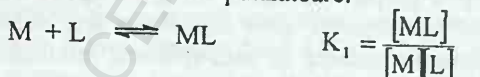
căruia îi corespunde constanta de echilibru termodinamică:

$$K'_{ML} = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \quad (493)$$

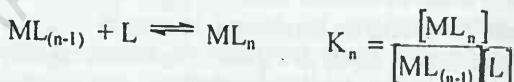
K'_{ML} este o constantă absolută, fiind independentă de condițiile experimentale. Dacă în locul activităților se introduc concentrațiile se obține constanta de echilibru condițională, care depinde de condițiile experimentale:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (494)$$

Constanta de echilibru caracterizează stabilitatea complexului și de aceea se mai numește constantă de stabilitate sau de formare. Uneori complexii pot fi caracterizați și prin intermediul constantei de instabilitate când $K = 1/K_{\text{instab}}$. Dacă $n > 1$ reacția de complexare are loc în trepte, se stabilesc mai multe echilibre, fiecare fiind caracterizat prin constanta de echilibru corespunzătoare:



⋮



$K_1, K_2, \dots, K_n$ sunt constantele de formare în trepte sau succesive, cu dimensiunea l/mol . De regulă: $K_1 > K_2 > \dots > K_n$. Produsul constantelor în trepte dă o constantă caracteristică - constantă globală sau cumulativă notată cu β . Astfel:

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

⋮

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (495)$$

Valorile constantelor globale de stabilitate sunt o măsură a legăturilor ce se stabilesc în combinațiile complexe. Valorile constantelor de stabilitate pentru diverși complecși sunt tabulate. Cunoașterea acestor valori permite calcularea concentrațiilor speciilor chimice angajate în formarea complexului sau a concentrației complexului care se formează.

9.2.2. CONCENTRAȚIA LA ECHILIBRU A COMPLEXULUI ȘI A SPECIILOR CONSTITUENTE

Dacă se consideră echilibrul:



Pentru care constanta de stabilitate se poate scrie:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (496)$$

Din echilibru se deduce că:

$$[L] = n[M] \quad (497)$$

Înlocuind L în relația (496) se obține:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][nM]^n}$$

sau:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{n^n [M]^{n+1}} \quad (498)$$

Concentrația ionului central M este dată de relația:

$$[M]^{n+1} = \frac{[ML_n]}{n^n \cdot \beta_n}$$

sau:

$$[M] = \sqrt[n+1]{\frac{[ML_n]}{n^n \cdot \beta_n}} \quad (499)$$

În mod asemănător se poate calcula și concentrația ligandului L în funcție de concentrația la echilibru a ionului central M și concentrația complexului format din relația (496) și (497) rezultă:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[L] \cdot [L]^n}$$

sau:

$$\beta_n \cdot \frac{1}{n} [L]^{n+1} = [ML_n]$$

de unde:

$$[L] = \frac{1}{\beta_n} \sqrt[n]{n [ML_n]} \quad (500)$$

9.2.3. ANALOGIA DINTRE REACȚIILE DE COMPLEXARE ȘI REACȚIILE CU SCHIMB DE PROTONI

Luând în considerare echilibrul acid – bază de tipul (259):
și comparând cu cazul particular al unei combinații complexe:



cu constanta de formare $K = \frac{[M][L]}{[ML]}$

prin cologaritmare devine:

$$-\log K = -\log [L] - \log \frac{[M]}{[ML]}$$

sau: $-\log [L] = -\log [K] + \log \frac{[M]}{[ML]}$

iar: $pL = pK + \log \frac{[M]}{[ML]} \quad (501)$

Această relație se compară cu relația lui Henderson (222) pentru echilibrele cu schimb de protoni:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Baza}]}{[\text{Acid}]}$$

În echilibrul acid-bază, baza este acceptorul de protoni, iar în echilibrul de complexare atomul central M este acceptorul de ligand și anume perechea de electroni neparticipanți ai acestuia. Dacă pentru $[Bază] = [Acid]$ $pH = pK_a$, pentru $[M] = [ML]$ se obține $pL = pK$.

9.2.4. CONCENTRAȚIA SPECILOR EXISTENTE ÎN SOLUȚIE LA ANUMITE VALORI ALE CONCENTRAȚIILOR LUI M ȘI L

Pentru un complex care se formează în trepte pentru concentrații date a lui M și L în soluție vor exista diferite specii: M, ML, ML₂ ML_n. Se poate calcula forma în care se află atomul central în anumite

condiții dacă se recurge la fracția molară a fiecărei specii în raport cu concentrația totală a metalului C_M , care se obține din suma:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = \sum_0^n ML_i \quad (502)$$

Fracția molară a fiecărei specii se calculează astfel:

$$\alpha_0^L = \frac{[M]}{C_M}; \quad \alpha_1^L = \frac{[ML]}{C_M} \dots \alpha_n^L = \frac{[ML_n]}{C_M} \quad (503)$$

$$\text{iar: } \alpha_0^L + \alpha_1^L + \dots + \alpha_n^L = 1 \quad (505)$$

Deoarece: $[ML] = K_1 \cdot [M][L] = \beta_1 \cdot [M][L]$

$$[ML_2] = K_2[ML][L] = K_1 K_2 [M][L]^2 = \beta_2 \cdot [M][L]^2$$

$$ML_n = K_n \cdot [ML_{(n-1)}][L] = K_1 K_2 \dots K_n [M][L]^n = \beta_n \cdot [M][L]^n$$

urmează că:

$$C_M = [M] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \dots + \beta_n [M][L]^n = [M] \cdot \sum_0^n \beta_i \cdot [L]^i$$

$$\text{Astfel: } \alpha_0^L = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{\phi_L}$$

unde:

$$\phi_L = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n = \sum_0^n \beta_i \cdot [L]^i \quad (506)$$

Fracția molară a diferitelor specii se poate exprima funcție de ϕ_L astfel:

$$\alpha_0^L = \frac{1}{\phi_L} \quad (507)$$

$$\alpha_1^L = \frac{\beta_1 [L]}{\phi_L} \quad (508) \dots \alpha_n^L = \frac{\beta_n [L]^n}{\phi_L} = \frac{\beta_n [L]^n}{\sum_0^n \beta_i [L]^i} \quad (509)$$

Prin reprezentarea grafică a lui α_n^L funcție de $\log [L]$ se obține diagrama de distribuție a diverselor specii existente într-un sistem. Din diagramă se poate observa la o anumită $[L]$ care este ponderea diferitelor specii în sistemul studiat (și anume ordonatele de intersecție cu dreapta $\log [L]$). Un exemplu este curba de distribuție a complexilor Zn^{2+} cu amoniacul (fig. 68). Pentru $\log [NH_3] = -2$ rezultă din curbele obținute $[Zn^{2+}] = 3,2\%$; (1), $[Zn(NH_3)]^{2+} = 6,8\%$; (2) $[Zn(NH_3)_2]^{2+} = 14,2\%$, (3) $[Zn(NH_3)_3]^{2+} = 35,8\%$ și (4) $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = 40\%$.

La creșterea concentrației lui $[L]$ crește concentrația lui ML_n , dar scade $[M]$. din expresia constantei:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{(n-1)}][L]}$$

se observă că atunci când $[ML_{(n-1)}] = [ML_n]$, $K_n = 1/[L]$ iar $\log L = pK_n$.

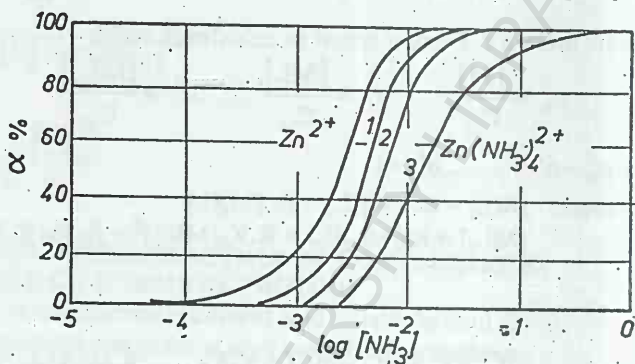


Fig. 68. Curba de distribuție a complexilor Zn^{2+} cu amoniacul

9.2.5. INDICELE DE COORDINARE MEDIU ($\bar{n}$)

A fost definit de Bjerrum și reprezintă o valoare medie a liganzilor legați de un atom de metal, indiferent de indicele de coordonare a speciilor care există în realitate în soluție. Dacă $[L]$ este concentrația de echilibru a ligandului (neangajată în complexare), $C_L - [L]$ reprezintă cantitatea totală de ligand legată, iar C_M concentrația analitică a ionului central atunci:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (510)$$

Deoarece:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots n \cdot [ML_n] = [L] + \sum_{i=1}^n i \cdot [ML_i]$$

$$C_L - [L] = [M] \cdot \sum_{i=1}^n i \beta_i [L]^i \quad (511)$$

Considerând (505), dar scrisă sub forma:

$$C_M = [M] + [M] \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i = [M] (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i) \quad (512)$$

înlocuind (511) și (510) se obține:

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^n i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_1^n \beta_i [L]^i} \quad (513)$$

$\bar{n} = f(L)$ este funcția de formare a sistemului (Bjerrum) și se poate obține o reprezentare grafică. Dacă indicele de coordinare este maxim N , gradul de formare (r) al sistemului la o anumită valoare a $[L]$ va fi:

$$r = \frac{\bar{n}}{N}$$

Pentru un sistem simplu $N = 2$ în soluție vor exista speciile M , ML , ML_2 . Frațiile molare ale lui M și ML_2 variază monoton funcție de $[L]$. Astfel pentru $[L] = 0$, $\alpha_0^L = 1$ și $\alpha_2^L = 0$, iar când $[L]$ este mare (∞) $\alpha_0^L = 0$ și $\alpha_2^L = 1$. Pentru un complex stabil α_2^L are o valoare maximă pentru $\bar{n} = 1$ când:

$$[L]_1 = \frac{1}{K_1 K_2}$$

și înlocuind în valoarea lui α_1^L se obține:

$$\alpha_{1 \max}^L = \frac{1}{1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} \quad (514)$$

O altă caracteristică a curbei de distribuție (fig. 69) este semiînălțimea definită prin diferența celor două concentrate de ligand $[L]''$ și $[L]'$ pe scara logaritmică, care corespunde valorilor $\alpha_1^L = \frac{1}{2} \alpha_{1 \max}^L$.

Din (508) și (514) se obține expresia:

$$\frac{2K_1 [L]}{1 + K_1 [L] + K_1 \cdot K_2 [L]^2} = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\frac{K_2}{K_1} + 1}}$$

$$\log [L]'' - \log [L]' = \log \frac{[L]''}{[L]'}$$

$$\Delta \log [L] = \log \left[2 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} + \sqrt{\left(2 + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} \right)^2 - 1} \right]^2 \quad (515)$$

Dacă $K_1 \gg K_2$ atunci $\Delta \log [L] = \log K_1/K_2$, iar dacă $K_2 \gg K_1$ $\Delta \log [L] = \log (2 + \sqrt{3})^2 = 1,144$

În sistemele complexe $N > 3$ nu se pot face estimări pe baza constantelor de stabilitate. Astfel de sisteme se pot caracteriza foarte bine prin curbele de distribuție ($\log C - \log [L]$). Un exemplu pentru sistemul Ag(I) – Cl este prezentat în fig. 78

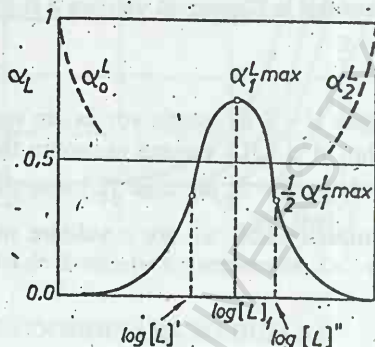


Fig. 69. Punctele caracteristice ale curbei de distribuție ($N = 2$)

Stabilitatea combinațiilor complexe este determinată de poziția echilibrului de disociere. Orice echilibru competitiv care angajează ligandul (de exemplu în prezența H^+), metalul nelegat de către un complexant auxiliar vor duce la micșorarea stabilității complexelor formați. Constanta condițională de stabilitate va reflecta toate aceste influențe (se vor discuta aceste echilibre competitive).

9.2.6. CALCULAREA CONCENTRAȚIILOR DE ECHILIBRU

a) Se cunoaște C_M și concentrația de echilibru a ligandului $[L]$. Se calculează α_i^L apoi concentrația fiecărei specii:

$$[M] = \alpha_0^L \cdot C_M \quad [ML] = \alpha_1^L \cdot C_M \dots \dots \dots [ML_n] = \alpha_n^L \cdot C_M.$$

De exemplu: Să se calculeze concentrația tuturor ionilor complecși ai cadmiului cu amoniacul într-o soluție cu $C_M = 10^{-2} M$, iar $[NH_3] = 10^{-3} M$, constantele de formare ale complecșilor în trepte sunt: $K_1 = 3,24 \cdot 10^2$; $K_2 = 9,12 \cdot 10^1$; $K_3 = 2 \cdot 10^1$ $K_4 = 6,17$

$$\alpha_0^L = \frac{1}{\phi_L} = \frac{1}{1 + 3,24 \cdot 10^2 \cdot 10^{-3} + 29,54 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6} + 59,09 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-9} + 364,63 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-12}} = 0,7385$$

$$\alpha_1^L = \frac{\beta_1 [L]}{\varphi_L} = \frac{3,24 \cdot 10^2 \cdot 10^{-3}}{1,35409} = 0,239 \quad \alpha_2^L = \frac{\beta_2 [L]^2}{\varphi_L} = 0,0217$$

$$\alpha_3^L = \frac{\beta_3 [L]^3}{\varphi_L} = 0,0004357 \quad \alpha_4^L = \frac{\beta_4 [L]^4}{\varphi_L} = 269,28 \cdot 10^{-8}$$

iar concentrația fiecărei specii va fi:

$$[Cu^{2+}] = 0,738 \cdot 10^{-2} = 7,38 \cdot 10^{-2} M$$

$$[Cu(NH_3)^{2+}] = 2,39 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-2} = 2,39 \cdot 10^{-3} M$$

$$[Cu(NH_3)_2^{2+}] = 2,17 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 2,17 \cdot 10^{-4} M$$

$$[Cu(NH_3)_3^{2+}] = 4,35 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 4,35 \cdot 10^{-6} M$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 2,69 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-2} = 2,69 \cdot 10^{-8} M$$

b) Se cunoaște C_M , ligandul se adaugă în exces mare. În acest caz complexul se formează la numărul de coordinare maxim, iar concentrația de echilibru a ligandului este egală cu concentrația excesului de ligand. Pentru același exemplu de mai sus să considerăm $C_{Cd^{2+}} = 10^{-2} M$ și $C_{NH_3} = 2,5 M$. Se va forma în exces de amoniac $Cd(NH_3)_2^{2+}$.

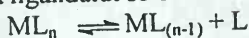
$$[NH_3] = 2,5 - 4 \cdot 10^{-2} = 2,5 - 0,04 = 2,1 M$$

Constanta globală de formare a complexului este:

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$\text{iar } [Cu^{2+}] = \frac{10^{-2}}{364,63 \cdot 10^4 (2,1)^4} = 1,4 \cdot 10^{-9} M$$

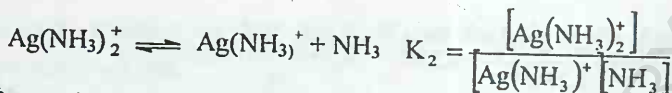
c) Ligandul nu se găsește în exces mare, concentrația sa de echilibru nu este cunoscută. Se calculează concentrația de echilibru a ligandului, apoi pe baza funcțiilor de distribuție concentrația fiecărei specii. Calculele se fac cu calculatoare pe baza unor programe elaborate în acest scop. Pentru un sistem simplu, prin metoda aproximărilor calculul nu este complicat. Pentru un complex stabil se presupune că cea mai mare parte a ligandului se eliberează în prima treaptă de disociere:



$$\text{încât: } [L] = [ML_{(n-1)}] \quad \text{și} \quad [ML_n] = C - [L]$$

Ca exemplu să considerăm calculul concentrațiilor de echilibru ale speciilor dintr-o soluție de $Ag(NH_3)_2^+$ 0,1M cunoscând: $K_1 = 2,09 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$.

- Metoda aproximativă. Se consideră prima treaptă de disociere a complexului:



iar conform celor discutate anterior:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = [\text{NH}_3] \text{ și } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C_{\text{Ag}^+} - [\text{NH}_3]$$

rezultă o ecuație de gradul doi după înlocuiri în K_2 .

$$[\text{NH}_3]^2 \cdot K_2 + [\text{NH}_3] - C_{\text{Ag}^+} = 0 \text{ iar } [\text{NH}_3] = 3,46 \cdot 10^{-3}$$

Deoarece:

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{C_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

rezultă:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{NH}_3]}{K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2} = \frac{96,54 \cdot 10^{-2}}{1,7 \cdot 10^7 \cdot (3,46 \cdot 10^{-3})^2} = 4,74 \cdot 10^{-4}$$

Celelalte specii vor fi:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = [\text{NH}_3] = 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ și}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1 + 3,46 \cdot 10^{-3} = 9,65 \cdot 10^{-2}$$

- Metoda de calcul exactă. Se consideră toate echilibrele:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_1 [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]$$

$$\text{iar: } C_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1\text{M}$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,2\text{M}$$

Ținând cont de aceste relații, calculele se fac exprimând toate concentrațiile prin $[\text{NH}_3]$:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C_{\text{NH}_3} - \alpha_1^L C_{\text{Ag}^+} - 2\alpha_2^L C_{\text{Ag}^+} =$$

$$= C_{\text{NH}_3} - \frac{\beta_1 (\text{NH}_3) C_{\text{Ag}^+}}{\phi_L} - \frac{2\beta_2 [\text{NH}_3]^2 C_{\text{Ag}^+}}{\phi_L}$$

Înlocuind valoarea lui ϕ_L se obține relația finală:

$$[\text{NH}_3] - C_{\text{NH}_3} - C_{\text{Ag}^+} \cdot \frac{\beta_1 [\text{NH}_3] - 2\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$

Ecuația se rezolvă prin aproximări succesive considerând prima valoare introdusă în relații cea calculată în metoda anterioară când $[\text{NH}_3] = 3,46 \cdot 10^{-3}$. Se obțin valori succesive de $[\text{NH}_3]$ notate cu indicii 2,3. Se face o medie a ultimelor 2 valori obținute

$$[\text{NH}_3]_4 = \frac{[\text{NH}_3]_2 + [\text{NH}_2]_3}{2} = 3,84 \cdot 10^{-3}$$

În fig.70. se prezintă curbele de distribuție ale speciilor cu argint funcție de pNH_3 . Când $[\text{NH}_3] > 0,03 \text{ moli/L}$, soluția va conține numai $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

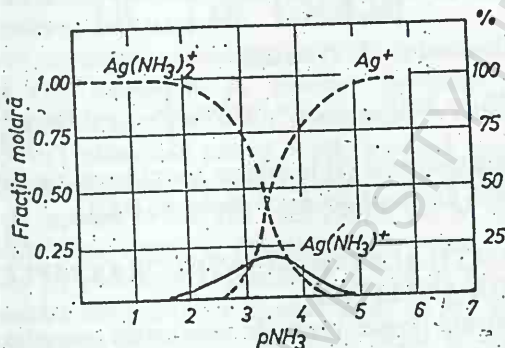


Fig. 70. Distribuția speciilor cu Ag^+ funcție de pNH_3 .

9.3. SOLUȚII TAMPON METALICI

Sunt amestecuri care conțin atât ionul metalic cât și liganzii, iar M respectiv pM au valoare constantă bine determinată. Funcționarea lor se bazează pe existența unor reacții de complexare competitive. Se pot obține astfel de soluții tampon în două moduri.

a) Se amestecă în raportul dorit soluția metalului M cu aceea a ligandului L , apoi pH -ul se aduce la o anumită valoare cu ajutorul unui tampon de pH . Reacția de complexare de bază $M + L$, este însoțită de reacțiile competitive $M + \text{OH}^-$ și $L + \text{H}^+$, concentrația ionilor de hidrogen determinând $\alpha_{M(\text{OH})}$ și $\alpha_{L(\text{H})}$ și deci valoarea lui pM .

$$pM = \log K_{M(L)} - \log \frac{\alpha_{M(\text{OH})}}{\alpha_{M(\text{OH})} \alpha_{L(\text{H})}} + \log \frac{[L]}{[ML]} \quad (516)$$

Variind raportul $[L]/[ML]$ respectiv valorile α_{ML} și $\alpha_{L(\text{H})}$ se poate realiza un anumit pM în sistem. După cum se observă această relație este analoagă cu relația lui Henderson (222).

b) Se amestecă soluția metalului M_I cu aceea a ligandului L , iar pH -ul se fixează la o valoare constantă. Valoarea lui pM_I se stabilește prin adăugarea unei soluții a metalului M_{II} în concentrație bine determinată. În acest caz pe lângă reacția primară $M_I + L$, reacția

competitivă va fi $M_{II} + L$. pH-ul se alege la o astfel de valoare încât reacțiile $M + OH^-$ și $L + H^+$ să fie neglijabile. Sunt valabile relațiile :

$$[L]_{II} = [L] + [M_{II}L] \text{ și}$$

$$\alpha_{L(M_{II})} = 1 + \frac{[M_I L]}{[L]} = 1 + [M_{II}] K_{M_{II}L} \cong [M_{II}] K_{M_{II}L} \quad (517)$$

$$\text{iar: } K_{M_{II}L}(M_{II}) = \frac{[M_I L]}{[M_I][LM_{II}]} = \frac{[M_I L]}{[M_I]_{LM_{II}}[L]}$$

de unde înlocuind și (517) rezultă:

$$pM_I = \log K_{M_I L(M_{II})} + \log [M_{II}] K_{M_{II}L} + \log \frac{[L]}{[M_I L]} \quad (518)$$

Dacă tamponul (a) la diluare are pM neschimbat, la cel de tip (b) la diluare pM_I descrește deoarece descrește $[M_{II}]$.

9.4. APLICAȚII ALE COMBINAȚIILOR COMPLEXE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

Numărul foarte mare de combinații complexe cu proprietăți dintre cele mai variate fac ca acestea să-și găsească aplicații în toate domeniile chimiei analitice: în analiză calitativă și cantitativă chimică și instrumentală.

- O reacție de complexare care duce la formarea unei combinații complexe greu solubile poate fi folosită atât ca reacție de identificare cât și la determinări cantitative: nichelul cu dimetilgloxima, potasiul cu acidul hexacloroplatinic, siliciul și fosforul cu molibdat în mediu acid etc.

- Culoarea este o proprietate caracteristică a combinațiilor complexe ceea ce permite identificarea și determinarea spectrofotometrică a unor substanțe anorganice și organice: fierul (II) cu o-fenantrolina, cuprul cu ditizona etc.

- Procesul de complexare este frecvent utilizat pentru mascarea unor ioni când aceștia jenează determinarea altor ioni. Ionul de $Fe(III)$ poate fi mascat prin fixarea lui într-un complex cu F^- sau cu anionul oxalic, dacă acesta jenează dozarea iodometrică a $Cu(II)$ sau a $Bi(III)$.

- Reacțiile de complexare sunt folosite foarte mult în metodele de separare și concentrare prin extracție cromatografie și schimb ionic.

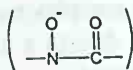
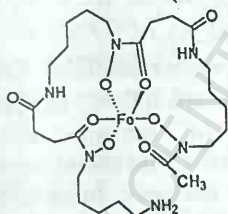
- O clasă de substanțe, complecși chelați stă la baza unui capitol al titrimetriei chimice cât și al titrimetriei instrumentale. Toate aceste aspecte se reflectă în numeroase aplicații combinațiilor complexe în analiza și controlul medicamentelor în toxicologia analitică, în chimia sanitară, în laboratoarele clinice, în cele de analiză fitochimică și în multe alte domenii.

- Având în vedere implicațiile combinațiilor complexe în domeniul biomedical se impune cunoașterea unor probleme cu privire la natura lor, formarea lor și factorii care guvernează formarea și stabilitatea lor, la posibilitățile de mascare și demascare pentru a înțelege modul lor de acțiune în procesele biologice. Toate aceste aspecte sunt rezolvate prin contribuția chimiei analitice în studiul echilibrelor competitive. Din multitudinea exemplurilor vom da unul semnificativ și anume cel al terapiei prin chelatizare.

Terapia prin chelatizare și thalassemia.

Oxigenul este transportat în sistemul circulator uman prin hemoglobină, proteina care conține fier și care constă în două perechi de subunități α și β . β -Thalassemia este o boală genetică majoră în care subunitățile β ale hemoglobinei nu sunt sintetizate în cantități adecvate. Copiii afectați de această boală pot supraviețui numai cu transfuzii frecvente de celule roșii normale. Problema care apare ca urmare a tratamentului este că pacientul acumulează 4 – 8 g fier pe an din hemoglobina celulelor din transfuzii. Corpul uman nu are un mecanism pentru a excreta astfel de cantități de fier, încât fierul se depozitează în toate țesuturile. Cele mai multe victime ale thalassemiei mor în jurul vârstei de 20 ani, din cauza efectelor toxice ale supraîncărcării cu fier.

Pentru a ajuta corpul de a excreta excesul de fier se utilizează o terapie intensivă de chelatizare. Cel mai eficient medicament este chelatizantul desferrioxamina B, izolată din bacterii. Structura complexului cu fierul (ferrioxamina B) este:



Ligandul conține trei grupe hidroxamice: $\left(\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array} \right)$ care ocupă toate pozițiile în jurul ionului feric. Constanta de formare pentru ferrioxamina B este $10^{30,6}$. Dacă medicamentul se asociază cu acidul ascorbic – vitamina C, agent reducător care reduce Fe(III) se formează Fe(II) – desferrioxamina mult mai solubilă, fiind capabilă de a îndepărta câteva grame de fier din corpul supraîncărcat al pacientului. Complexul ferrioxamină este excretat în urină. Acest medicament este scump și din cauza moleculelor mari care nu sunt absorbite în intestin se administrează prin injecții. Există preocupări pentru noi medicamente de acest tip care să poată fi administrate pe cale orală.

10. TITRIMETRIA PRIN REACȚII CU FORMARE DE COMPLECȘI.

Condiția esențială pentru ca o reacție cu formare de complecși să poată fi utilizată în analiza titrimetrică este ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalență să fie mare. Se asigură astfel variația lui $pM = -\log M$ în jurul punctului de echivalență suficient de mare, determinând un viraj net al indicatorului. Titrimetria prin reacții de complexare, în funcție de agenți de complexare se împarte în:

- Complexometrie – care utilizează reacții cu formare în trepte a complecșilor.
- Complexonometrie (chelatometrie) – care folosește reacțiile de formare a complecșilor interni, de tip chelat.

10.1. COMPLEXOMETRIA.

10.1.1 TIPURI DE REACȚII CARE CONDUC LA FORMAREA COMPLECȘILOR ÎN TREPTE.

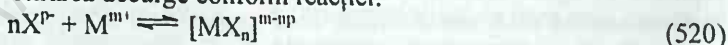
Reacțiile de formare de complecși în trepte pot fi de următoarele tipuri (pentru fiecare se va da și câte un exemplu):

- a) $nX^{p-} + M^{m+} \rightleftharpoons [MX_n]^{m-np}$
 $2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$
- b) $M^{m+} + nA \rightleftharpoons [MA_n]^{m+}$
 $Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$
- c) $[MA_n]^{m+} + qX^{p-} \rightleftharpoons [MX_q]^{m-qp} + nA$
 $[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$
- d) $pM^{m+} + npA + mX^{p-} \rightleftharpoons [MA_n]_p X_m$
 $Co^{2+} + 4Py + 2SCN^- \rightleftharpoons [CoPy_4](SCN)_2$

În urma reacțiilor de tip d se formează un complex insolubil. De aceea astfel de metode sunt incluse în metodele de precipitare. Reacțiile din categoria b se folosesc pentru a trece cationul M^{m+} într-un complex mai puțin stabil de obicei colorat $[MA_n]^{m+}$, care apoi cu un adend anionic X^{p-} este trecut într-un complex mai stabil conform reacției c. În cazul reacției a are loc titrarea directă a unui ligand anionic cu un cation, care va fi discutată în continuare.

10.1.2. CURBA DE TITRARE.

Titrarea decurge conform reacției:



Până la punctul de echivalență în soluție există complexul și excesul de ligand (netitrat). În apropierea punctului de echivalență, disocierea complexului format va fi tot mai puțin retrogradată sub

influența ligandului X^{p-} a cărei concentrație scade treptat. Apelând la constanta de nestabilitate a complexului:

$$K = \frac{[M^{m+}] \cdot [X^{p-}]^n}{[MX_n]^{m-np}}$$

se obține:

$$[M^{m+}] = K \cdot \frac{[MX_n]^{m-np}}{[X^{p-}]^n} = K \cdot \frac{C}{[X^{p-}]^n} \quad (521)$$

Concentrația C a complexului format și a ligandului X^{p-} se poate calcula în orice moment al titrării, în funcție de cantitatea de titrant adăugată.

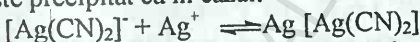
La punctul de echivalență în soluție se găsește complexul format și deoarece $[X^{p-}] = n \cdot [M^{m+}]$ se poate scrie:

$$K = \frac{[M^{m+}]^{n+1} \cdot n^n}{C} \quad \text{și} \quad [M^{m+}] = \sqrt[n+1]{\frac{C \cdot K}{n^n}} \quad (522)$$

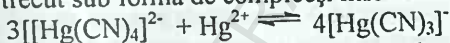
În realitate reacțiile sunt mult mai complicate. Astfel înainte foarte aproape pe punctului de echivalență se pot forma și complecși inferiori mai stabili. După punctul de echivalență complexul se poate descompune în prezența excesului lui M^{m+} , cu formare de precipitat ca de exemplu:



fie că este precipitat ca în cazul:

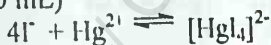


fie este trecut sub formă de complecși inferiori:



De aceea în apropierea punctului de echivalență datorită unor astfel de reacții; ΔpM este mic și indicatorul nu va avea un viraj net, titrarea nu va fi precisă.

La titrarea I^- cu săruri de Hg^{2+} ($C_{I^-} = 4 \cdot 10^{-1} M$, $C_{Hg^{2+}} = 10^{-1} M$, $V_0 = 100 \text{ mL}$)



$$K = \frac{[Hg^{2+}] \cdot [I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-31}$$

- Până la punctul de echivalență

$$[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-31} \cdot \frac{C}{[I^-]^4}$$

Astfel pentru 10% reactiv adăugat:

$$[HgI_4]^{2-} = 10^{-1} \cdot \frac{10}{110} = 9,1 \cdot 10^{-3} \quad [I^-] = 4 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{90}{110} = 3,27 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-31} \cdot \frac{9,1 \cdot 10^{-3}}{(3,27 \cdot 10^{-1})^4} = 4 \cdot 10^{-31} \quad \text{pHg} = 30,4$$

În mod asemănător se fac calculele pentru diferite cantități de reactiv adăugat (tabelul 56). Iar curba de titrare este prezentată în fig. 71.

Tabelul 56. Calculul concentrației speciilor în diverse etape ale titrării până la punctul de echivalență

Hg ²⁺ adăugat în %	20%	50%	90%	99%	99,9%
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$4,74 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-2}$	$4,99 \cdot 10^{-2}$
$[\text{I}^-]$	$2,67 \cdot 10^{-1}$	$1,33 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Hg ²⁺	$1,64 \cdot 10^{-30}$	$5,32 \cdot 10^{-29}$	$1,20 \cdot 10^{-25}$	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$1,56 \cdot 10^{-17}$
pHg	29,79	28,27	24,92	20,82	16,18

-La punctul de echivalență (100% reactiv adăugat) concentrația complexului este $5 \cdot 10^{-2}$ ($\frac{1}{2}$ din concentrația ionului mercuric inițial):

$$[\text{Hg}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{4^4}} = 1,58 \cdot 10^{-7} \quad \text{pHg} = 6,8$$

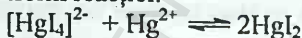
Din punct de vedere teoretic deoarece se presupune că în soluție există numai complexul ar trebui ca:

$$[\text{I}^-] = 4[\text{Hg}^{2+}] = 4 \cdot 1,58 \cdot 10^{-7} = 6,32 \cdot 10^{-7}$$

Dacă: $[\text{Hg}^{2+}] = 1,58 \cdot 10^{-7}$ și $[\text{I}^-] = 6,32 \cdot 10^{-7}$

$$[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-] = 1,58 \cdot 10^{-7} (6,32 \cdot 10^{-7})^2 = 6,3 \cdot 10^{-20}$$

Produsul de solubilitate a HgI_2 este de $1,18 \cdot 10^{-29}$. Deoarece $6,3 \cdot 10^{-20} > K_s$ se atinge valoarea lui K_s înainte de punctul de echivalență și de aceea apare o opalescență în soluția care se titrează datorită formării HgI_2 conform reacției:



Deoarece în soluția de HgI_2 , $[\text{Hg}^{2+}] = C$ și $[\text{I}^-] = 2C$, $K_s = 4C^2$ atunci:

$$C = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,18 \cdot 10^{-29}}{4}} = 1,43 \cdot 10^{-10} \quad \text{pH}_a = 9,84$$

De aceea se va considera sfârșitul titrării la $\text{pHg} = 9,84$ și $\text{I}^- = 2 \cdot 1,43 \cdot 10^{-10} = 2,84 \cdot 10^{-10}$.

- După punctul de echivalență se va forma în continuare HgI_2 iar pHg și $[\text{I}^-]$ vor avea aceleași valori.

10.1.3.EROAREA DE TITRARE

Pentru titrarea menționată anterior să considerăm participanții la reacție de aceeași concentrație $C_{\text{I}^-} = 4 \cdot 10^{-1} \text{M}$; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 10^{-1} \text{M}$, $V_0 = 80 \text{ mL}$ și $V_2 = 100 \text{ mL}$. Din constanta de formare a complexului:

$$[I^-] = \sqrt[4]{\frac{C \cdot K}{[Hg^{2+}]}}$$

$$C = [HgI_4]^{2-} = \frac{80}{100} \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Deci: } [I^-] = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{1,43 \cdot 10^{-10}}} = 4,09 \cdot 10^{-6}$$

$$[I^-]_{\text{complex}} = 4[Hg^{2+}]_{\text{complex}} = 4 \frac{C \cdot K}{[I^-]^4} = 4 \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{(4,09 \cdot 10^{-6})^4} = 5,72 \cdot 10^{-10}$$

$$[I^-]_{\text{titrabil}} = 4,09 \cdot 10^{-6} - 5,72 \cdot 10^{-10} \approx 4,09 \cdot 10^{-6} \text{ adică: } \frac{100}{1000} \cdot 4,09 \cdot 10^{-6} =$$

$$4,06 \cdot 10^{-7} \text{ moli care se raportează la } \frac{80}{100} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ moli inițiali}$$

și reprezintă o eroare de $-1,28 \cdot 10^{-3}\%$. Opalescența datorită HgI_2 apare pentru $(100 - 0,00128)\%$ reactiv adăugat, practic 100%, deci titrarea este deosebit de exactă. Pe această cale se pot titra: Hg^{2+} cu tiosulfat cu sulfocianură, Sb^{3+} , Bi^{3+} , cu iodură, Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} cu cianură, dar și invers CN^- cu azotat de argint, I^- , Hg^{2+} etc.

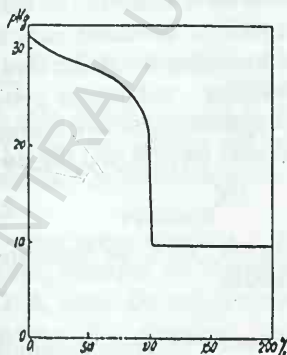


Fig. 71 Curba de titrare a I^- cu Hg^{2+}

10.2. COMPLEXONOMETRIA.

10.2.1. ALEGEREA TITRANTULUI.

Realizarea unei titrări de acest tip se bazează pe o reacție de tip 254 în care D_1 este un donor de ioni sau molecule, iar A_2 un acceptor de același tip. Condiția de realizare a unei reacții practic cantitative adică condiția:

$$(pK_2 - pK_1) \geq 6$$

(523)

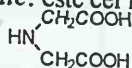
în care K_1 și K_2 sunt constantele de stabilitate ale cuplurilor de complecși 1 și 2, se aplică în acest caz. În mod obișnuit, prin titrări de complexare se determină cationii metalelor care formează complecși stabili cu un ligand care constituie reactivul de titrare și invers. Condiția (523) impune formarea de complecși foarte stabili și de aceea în titrimetria de complexare se folosesc liganzi care formează cu cationul metalic determinat complecși a căror stabilitate să satisfacă această condiție. Complexonii sunt o clasă de liganzi foarte utilizați ca reactivi de titrare, complecșii formați cu acești liganzi se numesc complexonați, iar titrările realizate pe această cale sunt numite titrări complexonometrice.

10.2.2. COMPLEXONI

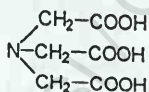
Complexoni sunt acizi poliaminocarboxilici, care formează combinații complexe prin mai multe legături cu cationii metalelor, complecșii astfel formați având stabilități mari. Complexonii formează în general complecși de ordin inferior de obicei în raportul de combinare 1:1 cu numeroși cationi di și trivalenți. Stabilitatea mare a complexonaților este explicată prin caracterul polidentat al complexonilor adică formarea de complecși prin legături multiple cu cationul metalic. Aceste legături sunt de natură covalentă, prin substituirea ionilor de hidrogen din grupările -COOH și coordinative la atomul de azot aminic.

Complexonații metalelor bivalente sunt stabili numai în soluții alcaline, în timp ce cei ai metalelor trivalente sunt stabili numai în soluții acide. În prezența electroliților stabilitatea complexonaților scade, de aceea prezența acestora în concentrație mare stânjenește titrarea.

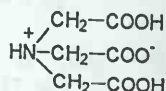
Acidul imino-diacetic: este cel mai simplu complexon



Acidul nitrilo-triacetic H_3X se numește complexon I, are următoarea formulă structurală:

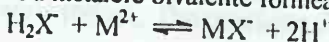


respectiv în forma betainică :

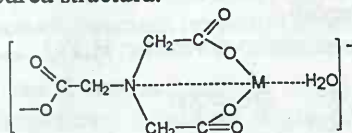


Acidul liber este greu solubil în apă, motiv pentru care nu se folosește ca atare, dar sarea sa monosodică NaH_2X , este solubilă. Sarea monodisodică se obține prin adaosul NaOH la suspensia acidului în apă până la atingerea unui $\text{pH} = 2,2$, iar sarea disodică până la $\text{pH} = 6,2$.

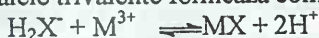
Cu metalele bivalente formează complexonați conform reacției:



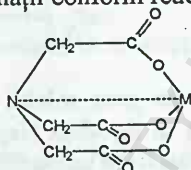
și care are următoarea structură:



Cu metalele trivalente formează complexonații conform reacției:

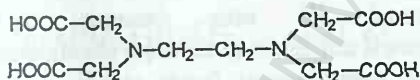


cu următoarea structură:

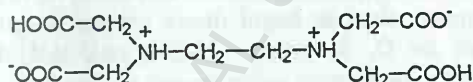


În ambele cazuri se formează cicluri de câte 5 atomi a căror stabilitate este foarte mare. Metoda complexonometrică care folosește acidul nitrilo-triacetic se numește nitrilometrie.

Acidul etilendiamino-tetracetic se notează H_4Y și se mai numește complexon II

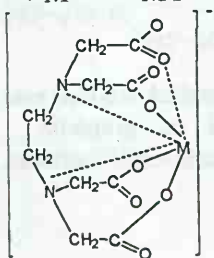
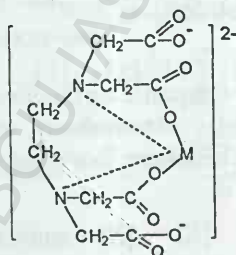


respectiv forma betainică:



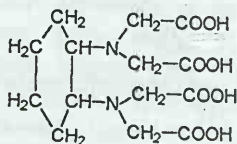
Acidul liber este greu solubil în apă și de aceea se lucrează cu sarea sa disodică $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, care are o largă utilizare în practica analitică. Acesta se obține prin adăos de NaOH la suspensia apoasă a acidului până la atingerea pH-ului = 4,5.

Complexon III – este sarea disodică a complexonului II, și are diverse denumiri ca: versen, versenat de Na, trilon B, chelaton, idranal, titriplex, secvestrol, EDTA, enta. De aceea metoda complexonometrică se mai numește entametrie. Cu metalele bivalente sau trivalente formează complexonați conform reacțiilor:



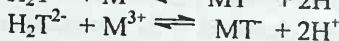
Se formează mai multe cicluri pentaatomice, din care cauză acești complexonați sunt foarte stabili.

Acidul 1,2 – ciclohexandiamino-tetracetic: H₄T



Acidul liber este greu solubil în apă dar sărurile sale de sodiu sunt solubile. Sarea sa disodică Na₂H₂T denumită complexon IV se obține prin adaos de NaOH la suspensia apoasă până la atingerea unui pH = 4,4.

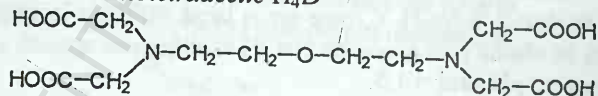
Formează cu metalele bivalente și trivalente complexonați, care au aceeași structură cu cei derivând de la complexonul III conform reacției:



Deoarece complexonul IV este denumit chenta metoda complexometrică care îl utilizează se numește chentametrie.

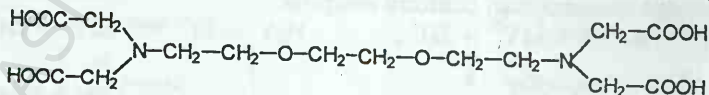
Se pot obține complexonați foarte stabili și cu acizi aminopolicarboxilici care să conțină mai mult de doi atomi de carbon între cele două grupări aminice, dacă în lanțul dintre cei doi atomi de azot sunt intercalate atomii de O, S, grupa =N-CH₃ care pot forma legături coordinative cu ionul metalic.

Acidul dietileterdiaminotetraacetic H₄D



Acidul liber este greu solubil, sărurile alcaline sunt solubile. Se folosește sub forma sării disodice Na₂H₂D

Acidul etilenglicol – bis (-aminoetileter-) – N,N'- tetraacetic H₄E.



Sarea sa disodică Na₂H₂E este frecvent utilizată. Grupările carboxilice se pot înlocui cu grupările fosfonice – PO₃H₂ obținându-se acizi aminopolicarboxipolifosfonici, cu proprietăți de chelatizare foarte bune.

10.2.3. STABILITATEA COMPLEXONAȚILOR

Complexonații disociază reversibil în soluții conform reacției:



Dacă M sau Z sunt antrenați în reacții secundare, care sunt de fapt echilibre competitive, echilibrul de disociere se deplasează spre dreapta și stabilitatea complexonatului scade.

Influența $[H^+]$.

Constanta de formare a complexonatului în absența H^+ este:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]} \quad (524)$$

În prezența H^+ se vor forma specii protonate $HZ, H_2Z, \dots, H_nZ$. Ionii $Z, HZ, H_2Z, \dots, H_{n-1}Z$ pot rezulta în urma reacției de disociere în trepte a lui H_nZ care se formează prin reacția:



În prezența ionilor de hidrogen în expresia K_{MZ} , $[Z]$ este de fapt o însumare a tuturor speciilor care conțin Z :

$$[Z]_{II} = [Z] + [HZ] + [H_2Z] + \dots + [H_nZ] = \sum_{i=1}^n [H_iZ] \quad (526)$$

iar constanta de formare aparentă $K_{(MZ)_{II}}$ va fi:

$$K_{(MZ)_{II}} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]_{II}} \quad (527)$$

Constantele de formare ale complexșilor protonici vor fi:

$$K_{IIZ} = \frac{[HZ]}{[H^+] \cdot [Z]} \quad K_{II_2Z} = \frac{[H_2Z]}{[H^+] \cdot [HZ]} \quad \dots \quad K_{II_nZ} = \frac{[H_nZ]}{[H^+] \cdot [H_{n-1}Z]}$$

din care se obțin concentrațiile complexșilor protonici și astfel:

$$\begin{aligned} [Z]_{II} &= \sum_{i=0}^n H_iZ = [Z] + K_{IIZ} [H^+] [Z] + K_{IIZ} \cdot K_{II_2Z} [H^+]^2 [Z] + \dots \\ &\quad \dots + K_{IIZ} \cdot K_{II_2Z} \cdot \dots \cdot K_{II_nZ} [H^+]^n [Z] = \\ [Z] &\left(1 + K_{IIZ} [H^+] + K_{IIZ} \cdot K_{II_2Z} [H^+]^2 + \dots + K_{IIZ} \cdot K_{II_2Z} \cdot \dots \cdot K_{II_nZ} [H^+]^n \right) \\ [Z]_{II} &= [Z] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^n [H^+]^i \cdot \prod_{i=1}^n K_{II_iZ} \right) \end{aligned} \quad (528)$$

$$\text{Se notează: } \alpha_{II} = 1 + \sum_{i=1}^n [H^+]^i \cdot \prod_{i=1}^n K_{II_iZ} \quad (529)$$

$$\text{se obține: } [Z]_{II} = [Z] \cdot \alpha_{II} \quad (530)$$

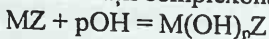
respectiv constanta aparentă de formare va fi:

$$K_{(MZ)_H} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H} \quad (531)$$

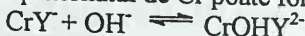
Valorile lui α_H funcție de pH pentru câțiva complexoni sunt tabelate.

-Influența $[OH^-]$.

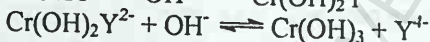
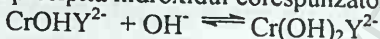
Dacă concentrația $[OH^-]$ în soluție este mare poate avea loc o reacție competitivă de formare de hidroxocomplecși, care conduce la micșorarea stabilității complexonatului.



Astfel complexonatul de Cr poate forma în prima etapă:



reacție însoțită de schimbarea culorii de la violet la albastru. Reacția conduce în continuare la alte specii, în final la concentrații mari de OH^- se poate precipita hidroxidul corespunzător:



-Influența altor complexanți.

Dacă în soluția unui complexonat se adaugă un alt complexant A poate avea loc următoarea reacție:



care depinde de stabilitatea complexului nou format și de concentrația lui A. Deoarece în această reacție este antrenat ionul metalic, constanta aparentă de formare a complexonatului va fi:

$$K_{(MZ)_A} = \frac{K_{MZ}}{[Z] \cdot [M]_A} \quad (533)$$

unde: $[M]_A = [M] + [MA] + MA_2 + \dots + MA_n$. Din expresia constantelor de formare a complecșilor cu agentul complexant A se scoate concentrația fiecărei specii încât:

$$[M]_A = \sum_{i=0}^n [MA_i] = [M] + K_{MA} \cdot [A][M] + K_{MA} K_{MA_2} \cdot [A]^2 [M] + \dots$$

$$\dots K_{MA} \cdot K_{MA_2} \dots K_{MA_n} \cdot [A]^n \cdot [M] =$$

$$[M] \left(1 + K_{MA} \cdot [A] + K_{MA_2} \cdot [A]^2 + \dots + K_{MA} K_{MA_2} \dots K_{MA_n} \cdot [A]^n \right)$$

$$[M]_A = [M] \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^n [A]^i \prod_{j=1}^i K_{MA_j} \right) \quad (534)$$

Se notează expresia din paranteză cu β_A și se obține: $[M]_A = [M] \cdot \beta_A$ respectiv:

$$K_{(MZ)_A} = \frac{K_{MZ}}{\beta_A} \quad (535)$$

care este constanta aparentă de formare a complexonatului.

Stabilitatea chelaților în prezența simultană a mai multor echilibre competitive.

Dacă în soluția complexonatului există atât ioni de H^+ cât și complexant auxiliar, evident că pentru constanta aparentă de formare a complexonatului va rezulta expresia:

$$K_{(MZ)_{IIA}} = \frac{K_{MZ}}{[M]_A \cdot [Z]_{II}} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_{II} \cdot \beta_A} \quad (536)$$

10.2.4. CURBA DE TITRARE COMPLEXONOMETRICĂ.

10.2.4.1. Titrarea cationilor cu complexoni

Reacția de titrare care are loc este:



a) Înainte de titrare în reacție se găsește numai M^+ provenit dintr-un electrolit tare, total dizolvat (C_s este concentrația inițială a sării care conține cationul M^+)

$$pM = -\log [M] = -\log C_s$$

b) Până la punctul de echivalență se ține cont de cantitatea de metal rămasă netitrată:

$$[M]_{r.n.} = \frac{V_0 \cdot C_M - V_1 \cdot C_Z}{V_0 + V_1} \quad (537)$$

$$X = \frac{V_1 \cdot C_Z}{V_0 \cdot C_M} \cdot 100$$

$$[M]_{r.n.} = C_M \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (538)$$

$$pM = -\log [M]_{r.n.}$$

c) Foarte aproape de punctul de echivalență nu se mai poate neglija $[M]$ din complex și astfel trebuie să se considere:

$$[M]_{total} = [M]_{r.n.} + [M]_{MZ} = b + x$$

În acest caz:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{(b+x)x} = \frac{C}{(b+x)x}$$

unde C -- concentrația complexonatului la punctul de echivalență

$$K_{MZ} \cdot x^2 + K_{MZ} \cdot bx - C = 0$$

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{C}{K_{MZ}}} = [M]_{MZ} \quad (539)$$

$$pM = -\log(b+x)$$

d) La punctul de echivalență, în soluție există numai MZ, astfel încât $[M] = [Z]$ și din expresia constantei de formare:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]} = \frac{[MZ]}{[M]^2} \quad [M] = \sqrt{\frac{[MZ]}{K_{MZ}}} \quad [MZ] = \frac{V_0 \cdot C_M}{V_0 + V_1}$$

$$[M] = \sqrt{\frac{V_0 \cdot C_M}{K_{MZ} \cdot (V_0 + V_1)}} \quad (540)$$

e) După punctul de echivalență și anume foarte aproape după acest punct nu se poate neglija $[Z]$ din complex și astfel va trebui să se considere:

$$[Z]_{\text{total}} = [Z]_{\text{exces}} + [Z]_{MZ} = a + y$$

$$[Z]_{\text{exces}} = \frac{V_1 \cdot C_Z - V_0 \cdot C_M}{V_0 + V_1}; \quad (541)$$

$$[Z]_{\text{exces}} = C_M \cdot \frac{X-100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (542)$$

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{y(a+y)} = \frac{C}{y(a+y)}$$

$$K_{MZ} \cdot y^2 + K_{MZ} \cdot ay - C = 0$$

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{C}{K_{MZ}}}$$

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]_{\text{total}}} = \frac{C}{[M][Z]_{\text{total}}}$$

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{C}{Z_{\text{total}}} \quad (543)$$

f) Mult după punctul de echivalență va exista un exces mare de complexon și se poate neglija Z din MZ:

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{[MZ]}{[Z]_{\text{exces}}} \quad (544)$$

De exemplu: se consideră titrarea Mg^{2+} 0,1 M cu o soluție de complexon III 0,1 M. ($V_0 = 100$ mL, $K_{MgZ} = 1,72 \cdot 10^8$)

a) Înainte de a începe titrarea

$$[Mg^{2+}] = 0,1; \quad pMg = -\lg 10^{-1} = 1$$

b) Până la punctul de echivalență pentru diferite procente de complexon III adăugat se calculează $[Mg^{2+}]$ apoi pMg.

$$10\% \quad [Mg^{2+}]_{r.n.} = 0,1 \cdot \frac{90}{110} = 8,18 \cdot 10^{-2} \quad pMg = 1,09$$

$$50\% \quad [Mg^{2+}]_{r.n.} = 0,1 \cdot \frac{50}{150} = 3,30 \cdot 10^{-2} \quad pMg = 1,48$$

$$90\% \quad [Mg^{2+}]_{r.n.} = 0,1 \cdot \frac{10}{190} = 5,26 \cdot 10^{-3} \quad pMg = 2,28$$

$$99\% \quad [Mg^{2+}]_{r.n.} = 0,1 \cdot \frac{1}{199} = 5,02 \cdot 10^{-4} \quad pMg = 3,3$$

$$99,9\% \quad [Mg^{2+}]_{r.n.} = 0,1 \cdot \frac{0,1}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5} = b$$

$$[Mg^{2+}]_{total} = [Mg^{2+}]_{r.n.} + [Mg^{2+}]_{MgZ} = b + x$$

unde prin MgZ s-a notat complexul magneziului cu complexon III.

$$K_{MgZ} = \frac{[MgZ]}{(b+x)x} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{(5 \cdot 10^{-5} + x)x} = 1,72 \cdot 10^8$$

Concentrația $[MgZ] = C$ la echilibru este jumătate din concentrația inițială a ionului magneziu pentru că volumul se dublează. Se obține:

$$1,72 \cdot 10^8 \cdot x^2 + 8,6 \cdot 10^3 \cdot x - 5 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$x = \frac{-8,6 \cdot 10^3 + \sqrt{73,99 \cdot 10^6 + 34,4 \cdot 10^6}}{3,54 \cdot 10^8} = 0,52 \cdot 10^{-5}$$

$$[Mg^{2+}] = b + x = 5 \cdot 10^{-5} + 0,52 \cdot 10^{-5} = 5,52 \cdot 10^{-5} \quad pMg = 4,26$$

c) La punctul de echivalență (100% complexon III adăugat):

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{C}{K_{MgZ}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{1,72 \cdot 10^6}} = \sqrt{2,91 \cdot 10^{-10}} = 1,71 \cdot 10^{-5} \quad pMg = 4,77$$

d) După punctul de echivalență

Pentru 100,1% titrat:

$$[Z]_{total} = [Z]_{exces} + [Z]_{MgZ} = a + y$$

$$[Z]_{exces} = 0,1 \cdot \frac{0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5} = a$$

$$K_{MgZ} = \frac{[MgZ]}{y(a+y)} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{y(5 \cdot 10^{-5} + y)} = 1,72 \cdot 10^8$$

Se obține ecuația:

$$1,72 \cdot 10^8 y^2 + 8,6 \cdot 10^3 y - 5 \cdot 10^{-2} = 0$$

$$y = 0,52 \cdot 10^{-5}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1,72 \cdot 10^8 (5 \cdot 10^{-5} + 0,52 \cdot 10^{-5})} = 5,25 \cdot 10^{-6} \quad pMg = 5,28$$

101%

$$[Z] = 0,1 \frac{1}{201} = 4,97 \cdot 10^{-4}$$

Din constanta de stabilitate:

$$[Mg^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1,72 \cdot 10^8 \cdot 4,97 \cdot 10^{-4}} = 5,84 \cdot 10^{-9} \quad pMg = 6,24$$

110%

$$[Z] = 0,1 \cdot \frac{10}{210} = 4,76 \cdot 10^{-3}$$

$$[Mg^{2+}] = \frac{4,78 \cdot 10^{-2}}{1,72 \cdot 10^8 \cdot 4,76 \cdot 10^{-3}} = 5,84 \cdot 10^{-8} \quad pMg = 7,23$$

$$\text{Deoarece volumul crește } [MgZ] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{100}{210} = 4,76 \cdot 10^{-2}$$

Complexonații metalelor bivalente sunt stabili numai în soluții alcaline, în timp ce complexonații metalelor trivalente sunt stabili în soluții acide. pH-ul optim se asigură cu soluții tampon.

În prezența electroliților în concentrație mare stabilitatea complexonaților scade de aceea prezența acestora în concentrație mare stânjenește titrarea.

Tabelul 57. Valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la pH = 10.

[Mg ²⁺] inițial	ΔpMg	
	e = ± 1%	e = ± 0,1%
10 ⁻¹ M	2,54	1,02
10 ⁻² M	1,94	0,40
10 ⁻³ M	0,94	0,08

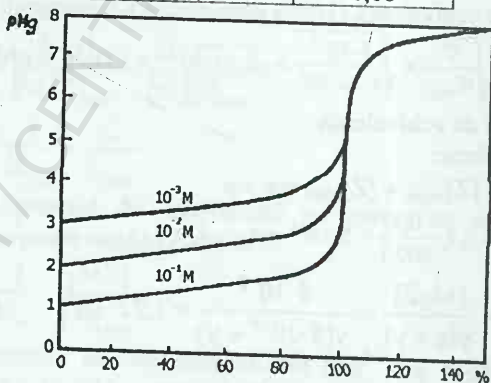


Fig. 72. Curbele de titrare ale Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la pH = 10

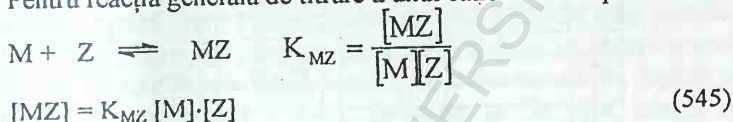
În tabelul 57 sunt date valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență la titrarea Mg^{2+} cu complexon III la pH = 10 pentru diferite

concentrații inițiale ale cationului, iar în fig.72 sunt reprezentate curbele corespunzătoare de titrare. Se observă că ΔpMg este mai mare pentru soluția de Mg^{2+} mai concentrată.

Datele experimentale au arătat că această titrare este dependentă de pH și anume este eficientă la $pH = 10$, iar în general, pentru alți cationi trebuie să se lucreze la pH -ul la care stabilitatea complexonatului este maximă. Saltul de pM în jurul punctului de echivalență va fi cu atât mai mare cu cât complexul care se formează este mai stabil.

10.2.4.2 Abordarea generală a curbei de titrare complexonometrică prin calcul tabelar

Pentru reacția generală de titrare a unui cation cu complexon:



-Bilanțul de masă pentru metal este:

$$[M] + [MZ] = \frac{C_M \cdot V_0}{V_0 + V_1} \quad (546)$$

-Bilanțul de masă pentru ligand este :

$$[Z] + [MZ] = \frac{C_Z \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad (547)$$

Înlocuind valoarea lui $[MZ]$ din (545) în bilanțul de masă obținem:

$$[M](1 + K_{MZ}[Z]) = \frac{C_M \cdot V_0}{V_0 + V_1} \quad (548)$$

$$[L](1 + K_{MZ}[M]) = \frac{C_Z \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad \text{și} \quad [Z] = \frac{\frac{C_Z \cdot V_1}{V_0 + V_1}}{1 + K_{MZ}[M]}$$

Se înlocuiește această valoare obținută pentru Z în (548).

$$[M] \cdot \left(1 + K_{MZ} \frac{\frac{C_Z \cdot V_1}{V_0 + V_1}}{1 + K_{MZ}[M]} \right) = \frac{C_M \cdot V_0}{V_0 + V_1}$$

apoi se calculează fracția titrată Φ :

$$\Phi = \frac{C_Z \cdot V_1}{C_M \cdot V_0} = \frac{1 + K_{MZ}[M] - \frac{[M] + K_{MZ}[M]^2}{C_M}}{K_{MZ}[M] + \frac{[M] + K_{MZ}[M]^2}{C_Z}} \quad (549)$$

În fig.73 este prezentă un “spreadsheet” în care se întrebuintează ecuația (549) pentru a calcula punctele curbei de titrare din fig.74.

Când $\Phi = 1$, $V_Z = V_e$. În coloana B se introduc valori pentru pM iar în coloana E se va obține volumul de titrant corespunzător ca și la titrarea acido-bazică valorile negative se elimină.

	A	B	C	D	E
1	$C_M =$	pM	[M]	Φ	V_i
2	0,05	1,301	5,00E-02	0,000	-0,002
3	$V_0 =$	1,3882	4,09E-02	0,100	5,001
4	50	2,00	1,00E-02	0,667	33,333
5	$C_Z =$	3,00	1,00E-03	0,961	48,039
6	0,05	4,00	1,00E-04	0,996	49,803
7	$K_{MZ} =$	4,972	1,07E-05	1,000	50,000
8	2,2E 08	5,00	1,00E-05	1,000	50,003
9		6,00	1,00E-06	1,005	50,225
10		6,6437	2,27E-07	1,020	51,000
11		7,00	1,00E-07	1,045	52,273
12					
13	C2=10^A B2				
14	D2=(1+\$A\$8*(C2-(C2+C2*C2*\$A\$8)/\$A\$2)/				
15	(C2*\$A\$8+(C2+C2*C2*\$A\$8)/\$A\$6)				
16	E2=D2*\$A\$2*\$A\$4/\$A\$6				

Fig.73. “Spreadsheet” pentru titrarea a 50 mL soluție 0,05M Mg^{2+} cu EDTA 0,05M.

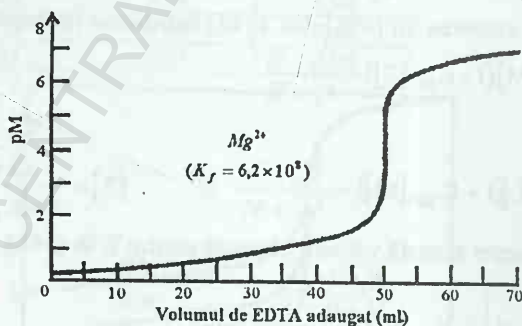


Fig.74. Curba de titrare pentru reacția dintre 50 mL soluție 0,05 Mg^{2+} cu EDTA 0,05M.

10.2.4.3. Titrarea complexonilor cu cationi.

Reacția de titrare decurge conform echilibrului:



Uneori nu se poate titra direct cationul cu soluția de complexon. În acest

caz soluției de cation i se adaugă un exces din soluția de complexon, care urmează să fie retitrat (titrare indirectă).

Toate considerentele expuse la titrarea cationilor cu complexon sunt valabile și în acest caz. Curba de titrare va avea alură inversă.

10.2.5. Indicatori complexometrici.

Indicarea punctului de echivalență în complexonometrie se poate face cu diverși indicatori metalocromici, redox dar și pe cale fotochimică sau cu punct final extras.

10.2.5.1. Indicatori metalocromici (reactivi de cationi).

Indicatorii metalocromici specifici titrărilor cu complexon, în general sunt coloranți, care formează complecși colorați cu ionii metalici în limitele determinate ale valorilor de pM. Ei trebuie să îndeplinească condițiile ca: reacția dintre ionul metalic și indicator să fie rapidă și reversibilă, iar complexonul metal – indicator să fie ușor solubil în mediul de reacție și să aibă o colorație caracteristică.

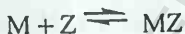
Mecanismul de funcționare al indicatorilor metalocromici.

Complecșii pe care-i formează indicatorii metalocromici cu cationii dozat trebuie să aibă o stabilitate mai mică decât a acelor formați cu complexonii. Funcționarea indicatorilor metalocromici are loc după următorul mecanism:

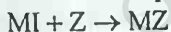
În soluția de analizat care conține cationul M de dozat, înainte de a începe titrarea, se adaugă o mică cantitate de indicator (I) formându-se complexul MI:



Apoi se titrează M cu complexon, când are loc reacția:



iar cu excesul de complexon are loc reacția:



Deci culoarea se va schimba de la aceea caracteristică complexonului MI la culoarea indicatorului liber. În acest caz are loc o indicare a sfârșitului titrării fără consum de titrant.

Pentru a obține un viraj net al indicatorului trebuie îndeplinite următoarele condiții:

$$\frac{K_{MY^{2-}}}{K_{MI}} \geq 10^4 \quad \text{și} \quad K_{MI} \geq 10^4 \quad (550)$$

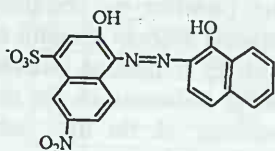
Unii indicatori sunt și indicatori de pH, dar și unii chelați își schimbă culoarea în funcție de pH. Deoarece din reacția de complexare întotdeauna rezultă ioni de hidrogen pentru a nu avea loc interferența

pH-ului asupra schimbării de culoare se lucrează la pH constant, asigurat de soluții tampon.

Indicatorii metalocromici sunt foarte utilizați din cauza formării complexului într-o singură treaptă. Din cauza mării stabilități a majorității complexonărilor în jurul punctului de echivalență apar, în general, variații mari de pM. De aceea în titrimetria cu complexoni se folosesc mulți indicatori metalocromici, care permit o ușoară și precisă sesizare a sfârșitului titrării.

Din numărul mare de indicatori metalocromici vor fi prezentați în continuare câțiva indicatori comuni.

Negru eriocrom T (erio T) H_2I^-

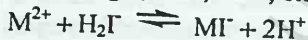


H_2In^- - roșu
 $pK_{a_2} = 6,3$

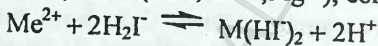
HI^{2-} - albastru
 $pK_{a_3} = 11,6$

In^{3+} - portocaliu

Se notează cu H_2I^- și poate forma complecși cu diferiți cationi în proporție 1:1 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , etc.) conform reacției:

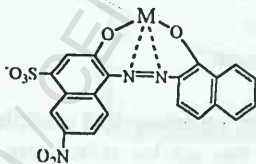


sau în proporție 1:2 (Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+}), conform reacției

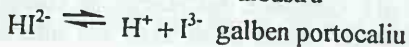
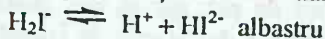


Formează complecși în proporție 1:3 cu Mg^{2+} la pH = 11,7 și cu Ca^{2+} la pH = 12,4.

Structura unui chelat cu un metal M(II) este următoarea:

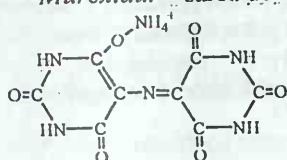


Între pH 7 – 11 indicatorul este albastru iar culoarea cu diverși ioni (MI) este roșie (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} etc.). Indicatorul și complecșii săi sunt și indicatori de pH. Prin disocierea rezultă specii colorate diferite, iar echilibrele sunt caracterizate prin valorile de pK_a menționate mai înainte:



Deoarece în soluție apoasă nu este prea stabil, soluția preparată trebuie să fie proaspătă sau se face un amestec bine majorat din 1 parte indicator + 500 părți NaCl sau NaNO₃. În alcool izopropilic se obține o soluție foarte stabilă în timp.

Murexidul – sarea de NH₄ a acidului purpuric



$$pK_{a_2} = 9,2$$

H₄In⁺ - roșu-violet

H₃In²⁺ - violet

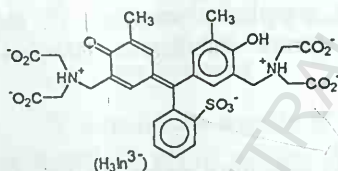
$$pK_{a_3} = 10,9$$

H₂In³⁺ - albastru

Se notează cu H₄I⁻ și formează complecși stabili în raportul 1:1 MH₂I⁻. Ni²⁺ galben, Cu²⁺ portocaliu Ca²⁺ roșu. Atât indicatorul cât și complecșii săi sunt indicatori de pH. Soluția este colorată la: pH < 9 roșu violet ; pH = 9 – 11 violet ; pH > 11 albastru – violet

Se folosește sub formă de amestec mojarat de 1 parte indicator + 100 părți Na Cl, zahăr.

Xilenoloranjul – 3,3' – bis – di – (carboximetil) – amino- metil – o crezolsulfoftaleina)



$$pK_{a_2} = 2,32 \quad H_3In^- \text{ - galben}$$

$$pK_{a_3} = 2,85 \quad H_4In^{2-} \text{ - galben}$$

$$pK_{a_4} = 6,70 \quad H_3In^{3-} \text{ - galben}$$

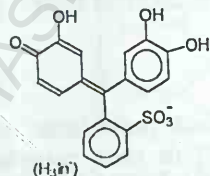
$$pK_{a_5} = 10,47 \quad H_2In^{4-} \text{ - violet}$$

$$pK_{a_6} = 12,23 \quad HIn^{5-} \text{ - violet}$$

In⁶⁻ - violet

Se notează H₃In⁵⁻. Formează complecși colorați în roșu sau roșu violet cu o serie de cationi ca de exemplu: Hg²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺. Virajul culorii este foarte net.

Violetul de pirocatehină – acidul 3,3', 4' – trihidroxifuxon – 2'' – sulfuric.



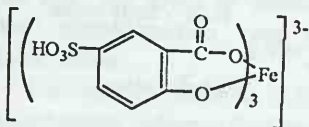
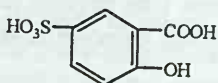
$$pK_a = 12,3$$

HIn – portocaliu –roșu

In⁻ - roz

Se notează HIn. Formează complecși de culoare albastră cu: Cu²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, etc. în mediu alcalin. Soluția apoasă 0,1% este destul de stabilă.

Acidul sulfosalicilic



Se folosește mai ales pentru titrare Fe^{3+} cu care formează:

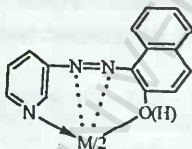
la $\text{pH} = 8 - 11,5$ un complex galben;

la $\text{pH} = 4 - 8$ $[\text{Fe}(\text{sal})_2]^-$ brun;

la $\text{pH} = 2 - 4$ $[\text{Fe}(\text{sal})]^+$ roșu;

la $\text{pH} < 2$ complexul se decolorează datorită descompunerii

Piridilazonaftolul (PAN), 1-(2piridilazo)-2-naftolul formează în mediu acid, $\text{pH} < 6$, complecși colorați în roșu, cu unii cationi: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Indicatorul este colorat în galben și se folosește în soluție 0,1% în soluție 0,1% în alcool etilic sau metilic.



Tiocianatul se folosește la titrarea Fe^{3+} sau Co^{2+} . Se folosește, în special, pentru titrarea excesului de complexon cu Co^{2+} în soluție acetonică 50% (la sfârșitul titrării) pentru stabilizarea complexului albastru $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

10.2.5.2. Indicatori redox

În titrarea complexonometrică, indicatorii redox se pot folosi numai atunci când în soluție se află un sistem redox de forma:



al cărui potențial variază din cauza reacției complexonului folosit cu unul din cationii M^{m+} sau M^{n+} .

De exemplu, la titrarea în mediu acid a unei soluții de Fe^{3+} , în care se află urme de Fe^{2+} , potențialul scade, în decursul titrării, deoarece:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Concentrația ionului Fe^{2+} nu se modifică decât puțin (doar prin diluție) nefiind angajat în aceste condiții ($\text{pH} = 2$) de către complexonul III. Concentrația ionului Fe^{3+} scade mult, iar la punctul de echivalență se înregistrează o scădere corespunzătoare a potențialului redox al soluției.

În cazul titrării Zn^{2+} , dacă în soluție se adaugă puțină $K_4[Fe(CN)_6]$ impurificată desigur cu urme de $K_3[Fe(CN)_6]$. Concentrația ionilor $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nu se modifică (nu precipită cu Zn^{2+}). Concentrația ionilor $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se va modifica mult, și anume, va crește, căci din precipitatul $K_4Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ionii Zn^{2+} vor fi angajați de complexon, odată cu solubilizarea precipitatului. Din aceste motive potențialul redox:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

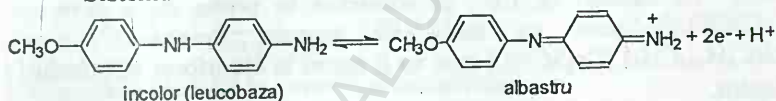
va scădea pe măsură ce titrarea avansează.

Dacă se va titra o soluție de complexon cu o soluție de Zn^{2+} , în prezența celor doi anioni complexonați (ferocianură și fericianură), potențialul va crește pe parcursul titrării.

Ca indicatori redox în complexonometrie se folosesc:

Albastru variamin B (4-metoxi-4'-amino-difenilamină). Se folosește sub forma redusă (leucobaza), care în soluția de Fe^{3+} se oxidează, odată cu colorarea soluției în albastru. La punctul de echivalență, din cauza scăderii potențialului, apare din nou forma redusă incoloră (virajul va fi de la albastru la galben, din cauza culorii FeY^-).

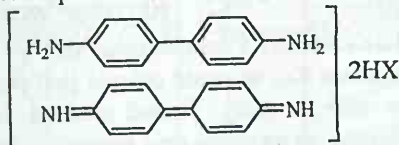
Sistemul redox al indicatorului:



Potențialul de apariție al culorii, prin urmare potențialul normal depinde mult de pH-ul soluției. Astfel la: pH = 1, $E^0 = 0,652$ V; pH = 2, $E^0 = 0,6$ V; pH = 4, $E^0 = 0,484$ V; pH = 6, $E^0 = 0,377$ V. Odată cu creșterea potențialului, culoarea indicatorului trece de la albastru, prin violet, la roșu.

Benzidina

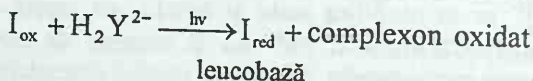
În formă redusă, se oxidează ușor la un produs albastru, chinonic, cu următoarea structură probabilă:



În soluție acetică 1% se folosește pentru titrarea complexonului III cu Zn^{2+} la determinări indirecte (de exemplu excesul de complexon la dozarea Al^{3+}).

10.2.5.3. Indicarea fotochimică.

Se bazează pe reducerea sub influența luminii a unor coloranți tiazinici de către complexonul III. Indicarea sfârșitului titrării se bazează pe reacția:



Reacția globală este ireversibilă, dar indicatorul în formă redusă (leucobaza) se poate ușor oxida cu O_2 din aer. Trebuie să se lucreze în atmosferă inertă (argon sau azot). De exemplu, albastrul de metilen în concentrații $10^{-5} - 10^{-6}$ M, la $pH = 10$. Sursa de lumină, este un bec puternic. Indicatorul este un reactiv pentru excesul de C III, iar metoda poate fi folosită cu o exactitate de $\pm 1\%$ pentru dozarea Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

10.2.5.4. Indicarea cu punctul final extras

Se realizează prin extracția produsului colorat dintre indicator și cationul care participă la reacția de titrare. De exemplu pentru titrarea unui exces de complexon cu Co^{2+} în prezența de SCN^- și cloroform se folosește clorura de trifenilmetilarsoniu $[As(C_6H_5)_3CH_3]Cl$. La sfârșitul titrării cu excesul de Co^{2+} se formează în prima etapă complexul $[Co(SCN)_4]^{2-}$, care cu sarea de amoniu formează compusul $[As(C_6H_5)_3CH_3] [Co(SCN)_4]$ care va fi extras în cloroform colorându-l în albastru.

10.2.5.5. Intervalul de viraj al indicatorului complexonometric

Intervalul de viraj pentru un anumit cation, adică intervalul de pM , care corespunde unei transformări:



de la 10% la 90%, depinde de constanta de formare a complexului MI și de pH .

$$K_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]} \text{ iar } [M] = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{[MI]}{[I]} = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (551)$$

unde α este gradul de disociere a complexului MI .

Dacă se cunoaște K_{MI} se poate calcula $[M]$ pentru $\alpha = 0,1$ și $0,9$, adică, tocmai intervalul de viraj. Ținând cont că $1/K_{MI} = K_{MI}$, adică constanta de instabilitate, se va opera prin aceasta:

$$-\log M = -\log K'_{MI} - \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$pM = pK'_{MI} - \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Pentru: $\alpha = 0,1$ (10% indicator transformat):

$$pM_i = pK'_{MI} - \log \frac{0,9}{0,1} = pK'_{MI} - 1$$

$\alpha = 0,9$ (90% indicator transformat)

$$pM_f = pK'_{MI} - \log \frac{0,1}{0,9} = pK'_{MI} + 1$$

Intervalul de viraj va avea limitele $pM = pK'_{MI} \pm 1$ (552)

Intervalul de viraj al indicatorului, exprimat în pM , va fi:

$$\Delta pM = pM_f - pM_i = pK'_{MI} + 1 - (pK'_{MI} - 1) = 2 \quad (553)$$

Când 50% indicator este transformat $\alpha = 0,5$ $pM_{1/2} = pK'_{MI}$

De exemplu, la titrarea Mg^{2+} cu complexon III, în prezența erio T, la $pH = 10$, când $K_{MgI} = 2,75 \cdot 10^5$:

$$[Mg^{2+}]_{\alpha=0,1} = \frac{1}{2,75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0,9}{0,1} = 3,27 \cdot 10^{-5} \quad pMg = 4,49$$

$$[Mg^{2+}]_{\alpha=0,9} = \frac{1}{2,75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0,1}{0,9} = 4,04 \cdot 10^{-7} \quad pMg = 6,93$$

$$[Mg^{2+}]_{\alpha=0,5} = \frac{1}{2,75 \cdot 10^5} = 3,63 \cdot 10^{-6} \quad pMg = 5,44$$

Alegerea indicatorului în titrarea cu complexon

Intervalul de viraj al indicatorului complexometric trebuie să fie cuprins între limitele de pM corespunzătoare la $(100 - e)\%$ și $(100 + e)\%$ reactiv adăugat.

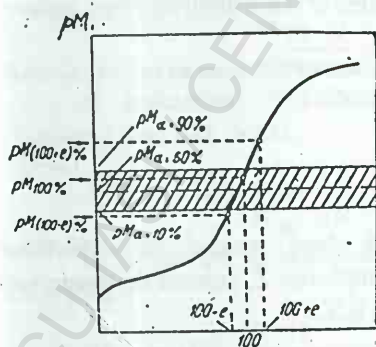


Fig. 75. Indicator bine ales. Intervalul de viraj este cuprins între $pM_{(100-e)\%}$ și $pM_{(100+e)\%}$

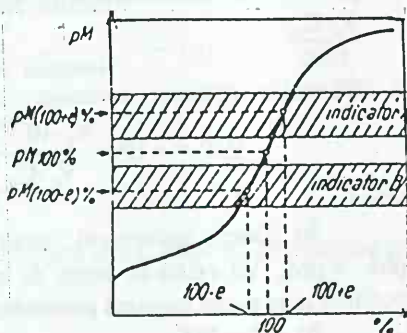


Fig. 76. Indicatori bine aleși. Una din limitele intervalului de viraj al indicatorului se află în intervalul $pM_{(100-e)\%}$ $pM_{(100+e)\%}$

Indicatorul se alege astfel ca $pK_{MI} = pM_{1/2}$ să fie cât mai apropiat de $pM_{100\%}$. (fig. 75). În acest caz, evident nu se comite o eroare sistematică. Vor interveni numai erorile experimentale întâmplătoare concretizate în precizia metodei (dispersia rezultatelor în jurul valorii medii).

Indicatorul se mai poate alege astfel încât una din limitele intervalului său de viraj să fie cuprinsă între $pM_{(100-c)\%}$ și $pM_{(100+c)\%}$ și astfel încât aceste limite să fie cât mai apropiate de $pM_{100\%}$ (fig. 76). Dacă intervalul de viraj este mai mare se comite o eroare mai mare decât e și în acest caz trebuie să se folosească amestecuri de indicatori sau metode instrumentale.

10.2.6. EROAREA DE TITRARE ÎN TITRIMETRIA CU COMPLEXONI

Eroarea de titrare se datorează virajului indicatorului la un alt pM decât cel de echivalență, și anume la pM_i .

10.2.6.1. Titrarea cationilor cu complexoni

a) Indicatorul își schimbă culoarea înaintea punctului de echivalență, deci $pM_i < pM_e$. Eroarea de titrare va fi negativă, se poate exprima procentual. Înseamnă că rămâne o mică cantitate de ion metalic netitrată. Indicatorul își schimbă culoarea la pM_i deci $[M] = 10^{-pM_i}$.

Notăm:
 V_0 – volumul inițial al ionului metalic
 C_M – concentrația lui inițială
 $V_2 - V_0 + V_1$ (volumul de Z adăugat)

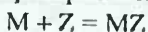
Inițial au existat în soluție $\frac{V_0 \cdot C_M}{1000}$ moli M și au rămas netitrat $\frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{1000}$

iar, pentru eroarea de titrare se va face următorul raționament:

$$\frac{\frac{V_0 \cdot C_M}{1000}}{100 \text{ moli}} \dots\dots\dots \frac{\frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{1000}}{1000} \dots\dots\dots \text{E.T.}$$

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_0 \cdot C_M} \quad (554)$$

b) Dacă indicatorul virează după punctul de echivalență $pM_i > pM_e$. Va exista un exces de complexon Z, eroarea de titrare va fi pozitivă și se poate exprima procentual E.T.



$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]} \text{ iar } [Z] = \frac{[MZ]}{[M] \cdot K_{MZ}} = \frac{[MZ]}{10^{-pM_i} \cdot K_{MZ}}$$

[MZ] este concentrația complexonatului la echilibru și o putem calcula funcție de concentrația inițială a ionului metalic.

$$[MZ] = \frac{V_0 \cdot C_M}{V_2}$$

Se va raporta la numărul de moli inițiali de ioni metalic numărul de moli de Z în exces:

$$\frac{V_0 \cdot C_M}{1000} \dots\dots\dots \frac{V_2 \cdot [Z]}{1000}$$

$$100 \dots\dots\dots \text{E.T.}$$

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot [Z]}{1000} \cdot \frac{1000}{V_0 \cdot C_M} = 100 \cdot \frac{1 \cdot 10^{-pM_i}}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \quad (555)$$

De exemplu la titrarea Mg^{2+} cu complexon III: $V_0 = 50 \text{ mL}$; $V_2 = 80 \text{ mL}$;
 $C_{Mg^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{H_2Y^{2-}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $K_{MgY^{2-}} = 1,72 \cdot 10^8$

La punctul de echivalență $pMg^{2+} = 4,77$

Disponem de indicatori care au $pM_i = 4$ și $pM_i = 6$.

a) $pM_i = 4$

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{80}{50} \cdot \frac{10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}} = -0,32\%$$

b) $pM_i = 6$.

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{1}{10^{-6} \cdot 1,72 \cdot 10^8} = 0,58\%$$

Este mai bun indicatorul cu $pM_i = 4$ deoarece eroarea în valoarea absolută este mai mică decât la celălalt indicator.

10.2.6.2. Titrarea complexonilor cu cationi

a) Indicatorul își schimbă culoarea înaintea punctului de echivalență deci $pM_i > pM_e$.

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{1}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \quad (556)$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență $pM_i < pM_e$.

$$\text{E.T.} = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_0 \cdot C_M} \quad (557)$$

10.2.7. TEHNICI DE TITRARE CU COMPLEXON.

10.2.7.1. Dozarea cationilor.

Foarte mulți ioni pot fi titrați cu complexon III existând date extensive în literatura de specialitate, cu privire la variantele procedeeleor de bază dintre care câteva vor fi discutate în continuare.

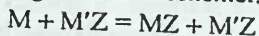
Titrare directă.

În titrarea directă analitul este titrat cu o soluție standard de complexon conform reacției:



Deoarece unii indicatori își pot schimba culoarea cu modificarea pH-ului soluției se asigură un pH constant prin adăugare de soluții tampon.

Uneori titrarea directă se realizează în prezență de ion auxiliar care decurge conform schemei:



În soluția ionului M care se determină și pentru care nu avem un indicator potrivit se adaugă un cation M', în cantitate cunoscută pentru care sfârșitul titrării se poate sesiza cu ușurință. Condițiile care trebuie îndeplinite sunt:

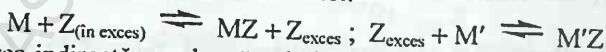
- a) stabilitatea complexonatului M'Z să fie egală sau mai mică decât stabilitatea lui MZ;
- b) viteza de formare atât a lui MZ cât și a lui M'Z să fie mare adică reacția de titrare să aibă loc concomitent, practic cu ambii ioni.

Pentru calculul cantității de cation M se scade din consumul de complexon cantitatea corespunzătoare cationului M' adăugat.

În multe titrări directe se utilizează un agent complexant auxiliar ca de exemplu amoniacul, tartratul sau trietilonamina pentru a preveni precipitarea analitului cu complexonul III. Astfel titrarea directă a Pb^{2+} se realizează la pH = 10, în prezența tartratului care complexează ionul metalic și nu precipită $Pb(OH)_2$. Complexul Pb-tartrat este mai puțin stabil decât complexul de plumb pentru că în caz contrar titrarea nu ar putea avea loc.

Titrare indirectă.

Se realizează conform schemei:



În titrarea indirectă se adaugă soluției care conține analitul M un exces cunoscut dintr-o soluție de titru cunoscut de complexon. Excesul de complexon se titrează cu o soluție standardizată a unui cation M'. Titrarea indirectă se aplică dacă nu există un indicator adecvat titrării directe a cărui mecanism s-a arătat anterior, dacă viteza reacțiilor respective este foarte mică, dacă analitul precipită în soluție în absența complexonului, dacă se blochează indicatorul.

Astfel dacă reacțiile $M + Z \rightleftharpoons MZ$ sunt foarte lente (Cr^{3+} , Al^{3+}) după adăosul complexonului în exces este necesar să se încălzească, sau să se fiarbă soluția.

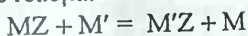
Prevenirea precipitării

De exemplu Al^{3+} precipită ca $Al(OH)_3$ la $pH = 7$ în absența complexonului. Soluția de Al^{3+} se tratează cu exces de complexon, se ajustează pH -ul la 7 – 8, cu acetat de sodiu, se fierbe pentru a aigura complexarea totală a ionului.

Prevenirea blocării indicatorului

Un indicator este blocat când formează un complex cu ionul metalic pentru care $K_{MI} > K_{MZ}$, și nu se observă schimbarea de culoare la sfârșitul titrării.

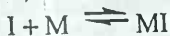
O altă condiție care trebuie îndeplinită este $K_{M'Z} < K_{MZ}$. În caz contrar după ce excesul de complexon a fost titrat cu M' , în continuare va avea loc reacția:



Numai dacă se alege un indicator care să-și schimbe culoarea cu cationii M , această condiție nu este necesar a fi îndeplinită. În acest caz sfârșitul titrării nu va fi indicat de reacția:



ci de reacția:



La dozarea Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} excesul de complexon nu va putea fi titrat cu Fe^{3+} , în prezență de acid sulfosalicilic, sau alt indicator pentru Fe^{3+} deoarece $K_{FeY} > MY^{2-}$.

Se întâlnește o excepție când viteza reacției:



este foarte mică. În acest caz reacția:



având loc cu viteză foarte mare de se obține un viraj persistent al indicatorului câteva secunde.

La dozarea Al^{3+} prin metoda indirectă reacția:



se petrece cu o viteză foarte mică deși $K_{FeY^-}/K_{AlY^-} = 9,33 \cdot 10^8$ încât în prezența indicatorului, acid sulfosalicilic, se obține un viraj net 4 - 5 secunde.

Titrare prin substituție

Se aplică ionilor metalici pentru care nu există un indicator adecvat. Titrarea prin substituție se realizează conform schemei:



Soluției analitului M i se adaugă un exces din soluția complexonatului M'Z, astfel încât echilibrul de mai sus de deplasează spre dreapta. M' rezultat se poate titra prin una din metodele anterioare. Trebuie îndeplinită condiția: $K_{MZ} > K_{M'Z}$ și viteza reacției de substituție să fie mare. M'Z frecvent folosit este MgY^{2-} , iar Mg^{2+} rezultat se titrează cu complexon III la pH = 10, în prezență de erio T.

Titrare amestecurilor de cationi

Dacă o soluție conține mai mulți cationi se poate doza fiecare cation existând două variante:

- se determină suma tuturor cationilor și apoi individual n-1 cationi încât ultimul se va determina prin diferență;
- se determină individual toți cationii din amestec.

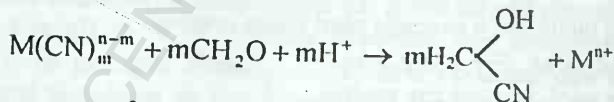
Complexarea selectivă (mascarea)

Un agent de mascare complexează anumiți componenți ai soluției făcând posibilă numai reacția analitului cu complexonul. Astfel, într-un amestec de Mg^{2+} și Al^{3+} ca agent de mascare se poate întrebuința F^- care complexează Al^{3+} iar Mg^{2+} poate fi determinat complexometric.

Un agent de mascare comun este cianura care formează complecși cu: Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pr^{2+} , Fe^{2+} și Fe^{3+} însă nu cu Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} sau Pb^{2+} .

Fluorura poate masca Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , trietanolamina Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , 2,3 dimercaptopropanolul Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} .

Decomplexarea selectivă (demascarea) - se referă la eliberarea ionului metalic dintr-un complex obținut cu un agent de mascare. Astfel complecșii cu cianura pot fi demascați prin tratare cu aldehidă formică.



Tiureea reduce Cu^{2+} la Cu^+ și maschează Cu^{2+} . Cu^{2+} poate fi eliberat din complexul Cu(I) - tiuree prin reacția cu H_2O_2 .

Mascarea, demascarea, controlul pH-ului, conferă selectivitate alături de o serie de precipitări, extracții și permit determinarea cationilor din amestecuri complexe prin titrare cu complexon.

10.2.7.2. Dozarea anionilor.

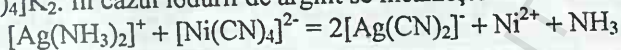
Anionii se pot determina complexometric numai prin metode indirecte și există trei variante:

- se precipită anionul și se determină cantitatea de cation din precipitat după separarea, spălarea și dizolvarea acestuia;

- se precipită anionul cu un exces determinat din soluția cationului și se determină cantitatea de cation rămasă după precipitare. Titrarea excesului de cation se poate face chiar în prezența precipitatului, sau după filtrarea acestuia funcție de solubilitatea precipitatului și stabilitatea complexonatului.

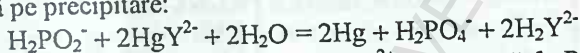
Astfel, SO_4^{2-} poate fi precipitat ca BaSO_4 , PbSO_4 ; PO_4^{3-} ca MgNH_4PO_4 , BiPO_4 , FePO_4 ; AsO_4^{3-} ca BiAsO_4 ; S^{2-} ca ZnS , halogenurile SCN^- sub formă de săruri de argint.

În acest ultim exemplu, după obținerea halogenurii de argint, AgX , se filtrează, se spală și se dizolvă în amoniac 1:1. Se adaugă $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_2$. În cazul iodurii de argint se încălzește când are loc reacția:



Ni^{2+} eliberat se titrează cu complexon.

- Hipofosfiții pot fi dozați datorită proprietății lor reducătoare, pe care o manifestă asupra complexonatului mercuric fiind o metodă ce nu se bazează pe precipitare:



iar complexonul rezultat se titrează cu Cu^{2+} în prezență de PAN.

10.2.7.3. Dozarea substanțelor organice

Numeroase substanțe organice pot fi dozate complexometric recurgându-se, în general, la metode indirecte pe căi diferite, dintre care menționăm:

- Metode de determinare după precipitarea substanței organice cu cationi metalici. Soluția substanței organice este tratată cu un exces din soluția titrată a unui cation. Se poate forma un compus greu solubil de tipul unor săruri simple cum este oxalatul de calciu sau un chelat ca de exemplu cu Ni^{2+} , Cu^{2+} etc., care se filtrează sau se extrage cu un solvent organic. Excesul se poate titra cu complexon III, sau se dizolvă precipitatul și se determină pe aceeași cale ionul metalic.

- Metode în care substanța organică este transformată în compuși capabili să reacționeze cu un cation metalic. Esterii, clorurile acide, amidele, nitrifiți, se pot transforma, prin hidroliză, în acizi, care pot precipita cu unii cationi metalici. De exemplu, esterii acidului oxalic, fosforic, etc. Aminele aromatice, după transformarea lor în diazoderivați, pot forma chelați cu unii cationi metalici.

- Metode de determinare a unor substanțe organice care dau compuși solubili cu anioni complecși. Unele baze organice formează compuși greu solubili cu anioni complecși. După precipitarea bazei organice se determină cationul din complexul adăugat în exces.

- Metode bazate pe interacția redox a substanței cu unele metale, sau cu complexonării metalelor. Unii nitroderivați, respectiv nitrozoderivați, reacționează cu cadmiu metalic reducându-se la amine. Ionii de cadmiu rezultați în urma reacției redox sunt titrați cu complexon III.

- Metode bazate pe schimbul ionic al cationului organic cu Mg^{2+} . Soluția cationului organic se trece peste un cationit în forma R-Mg. În urma schimbului ionic se eliberează o cantitate echivalentă de Mg^{2+} , care se titrează cu complexon.

Tabelul 58. Dozarea substanțelor organice complexonometric.

Substanța organică	Reacția la care participă substanța organică	Titarea cu complexon
Dioximele (DH_2)	$2DH_2 + Ni = (HD)_2Ni + 2H^+$	$Ni^{2+}_{exces} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons NiY^{2-} + 2H^+$
Hidrazida nicotinică	$Hin + Cd^{2+} + 2SCN^- = Cd(Hin)(SCN)_2$	$Cd^{2+}_{exces} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CdY^{2-} + 2H^+$
Esterele metilic (etilic) al acidului oxalic	$(COOR)_2 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2ROH$	$Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2NaCl$ $Ca^{2+}_{exces} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2H^+$
Clorura monoesterului acidului oxalic	$COCl \begin{array}{c} \\ COOR \end{array} + 3NaOH = Na_2C_2O_4 + NaCl + ROH + H_2O$	$Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4 + 2NaCl$ $Ca^{2+}_{exces} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2H^+$
Aminoacizii	$6 \left\{ \begin{array}{c} HO-C=O \\ \\ >C-NH_2 \end{array} \right\} + Cu_3(PO_4)_2 =$ suspensie $3 \left\{ \begin{array}{c} O=C-O \\ \\ >C-N \\ \\ H_2 \end{array} \right\} Cu \left\{ \begin{array}{c} H_2 \\ \\ N^+ \\ \\ O-C=O \end{array} \right\} + 2H_3PO_4$	$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2H^+$ din precipitat
Bromura de tetratilamoniu	$2(C_8H_{20}NBr) + [CdI_4]^{2-} = (C_8H_{20}N)_2[CdI_4] + Br^-$	$[CdI_4]^{2-} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CdY^{2-} + 4I^- + 2H^+$
Nitroderivați	$R-NO_2 + 3Cd + 4H^+ = R-NH_2 + 3Cd^{2+} + 2H_2O$	$Cd^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CdY^{2-} + 2H^+$
Nitrozoderivați	$R-\dot{N}O + 2Cd + 4H^+ = R-NH_2 + 2Cd^{2+} + H_2O$	$Cd^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CdY^{2-} + 2H^+$
Hidroxilamina	$2NH_2OH + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2O + 2Y^{2-} + 2Hg + 5H_2O$	Mediu acid
Hidrazina și derivații săi	$R-NH-NH_2 + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2 + R-OH + 2Y^{2-} + 2Hg + 3H_2O$	Mediu acid
Sulfatul de atropină, clorhidratul de chinină, de efedrină, de cocaină.	$R-Mg + 2B^+ \rightleftharpoons R-B + Mg^{2+}$ R - rășină cationică (DOWEX-50) în forma Mg B ⁺ - un echivalent-g de cation organic	$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+$

11. ECHILIBRE DE PRECIPITARE.

Reacțiile analitice bazate pe procesele de precipitare au numeroase aplicații în analiza calitativă și cantitativă.

În urma unei reacții de precipitare sistemul devine eterogen fiind constituit dintr-o fază solidă (precipitatul) și o fază lichidă (soluție) și poate fi redată astfel:



Spre deosebire de echilibrele acido-bazice care se stabilesc rapid, echilibrul de precipitare necesită un timp mai lung.

Compușii greu solubili pot fi considerați ca un caz particular al complexilor. Formarea lor poate fi considerată ca rezultatul unui echilibru de tip donor - acceptor, în care particula caracteristică este un ion deci similar unui echilibru de complexare (cap.9.2.3) unde M este acceptorul particulei A(ion) cu care formează complexul MA (donor).

11.1. SOLUBILITATEA INTRINSECĂ.

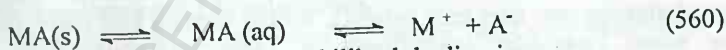
Echilibrul celor două faze este un echilibru dinamic, caracteristic care se atinge la starea de saturare și se numește echilibru de solubilitate fiind exprimat prin:



Faza solidă soluție saturată

Oricât de greu solubilă ar fi o substanță, o mică porțiune se dizolvă formând cu faza solidă o soluție saturată. Echilibrul stabilit între cantitatea dizolvată și solid se numește echilibrul de solubilizare.

Deși MA este un electrolit tare, în soluție o parte din ionii M^+ și A^- se asociază formând molecule nedisociate solvite (perechi de ioni), care se găsesc în echilibru cu faza solidă. Echilibrul global poate fi redat astfel:



echilibrul de solubilizare

echilibrul de disociere

Pentru echilibrul de solubilizare:

$$\frac{a_{MA(aq)}}{a_{MA(s)}} = S^0$$

Considerând: $a_{MA(s)} = 1$ $a_{MA(aq)} = S^0$

S^0 - se numește solubilitate intrinsecă. Aceasta dovedește că în soluție există întotdeauna o cantitate constantă din forma moleculară a substanței, indiferent de concentrația soluției, sau de alte echilibre posibile. Valoarea numerică a lui S^0 în general nu este cunoscută cu precizie, dar reprezintă ~ 0,1 – 1%, din cantitatea totală a substanței solvite. Tendința de formare a perechilor de ioni crește cu creșterea

valenței, fiind mai mare în cazul electroliților bivalenți, față de cei monovalenți.

11.2.PRODUS DE ACTIVITATE. PRODUS DE SOLUBILITATE

Referitor la echilibrul de disociere, concentrațiile la echilibru în ioni sunt foarte mici și scad cu cât substanța este mai greu solubilă. Aplicând legea acțiunii maselor echilibrului de disociere se obține:

$$K_d = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA(aq)}} \quad (561)$$

unde K_d reprezintă constanta de disociere a perechilor de ioni și este o constantă termodinamică de echilibru. Prin prisma analogiei cu echilibrul de complexare se consideră prima constantă de formare a complexului :

$$K_1 = \frac{a_{MA(aq)}}{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}; \text{ iar } K_d = \frac{1}{K_1}$$

Ținând cont de cele două echilibre și considerând că $a_{MA(s)} = 1$

$$a_{M^+} \cdot a_{A^-} = \frac{S^0}{K_1} = \text{const} = K'_s; \quad (562)$$

sau $K'_s = [M^+] \cdot f_{M^+} \cdot [A^-] \cdot f_{A^-} \quad (563)$

K'_s – este constanta de solubilitate absolută

Deși valorile individuale ale lui S^0 și K_1 nu se cunosc cu exactitate, valoarea produsului $a_{M^+} \cdot a_{A^-}$ se poate determina experimental.

Acest produs se numește produs de activitate (termodinamic).

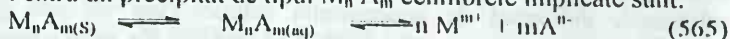
Ecuția (562) exprimă relația fundamentală a echilibrului de solubilitate: în soluția saturată a lui MA (la temperatură constantă) produsul activităților ionilor este constant. Pentru majoritatea precipitatelor care sunt greu solubile, soluția saturată este foarte diluată și se poate considera concentrația în locul activității, încât pentru precipitatul MA:

$[M^+] \cdot [A^-] = K_s$

$$\quad (564)$$

K_s se numește produs de solubilitate, sau constantă de solubilitate (condițională). Experimental se determină valoarea lui K'_s care în soluții diluate se consideră egală cu K_s .

Pentru un precipitat de tipul $M_n A_m$ echilibrele implicate sunt:



Expresia produsului de activitate va fi:

$$K'_s = a_{M^{m+}}^n \cdot a_{A^{n-}}^m = [M^{m+}]^n \cdot f_{M^{m+}}^n \cdot [A^{n-}]^m \cdot f_{A^{n-}}^m \quad (566)$$

K'_s - este constanta de solubilitate absolută.

Produsul de solubilitate K_s (constantă condițională) depinzând de condițiile experimentale va fi:

$$K_s = [M^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \quad (567)$$

Produsul de solubilitate este o constantă și se poate defini ca produsul concentrației tuturor ionilor din soluția saturată la temperatura dată. Produsul de solubilitate se exprimă în $(\text{mol/L})^{m+n}$.

Deoarece nu există substanțe total insolubile, mărimea produsului de solubilitate niciodată nu este egală cu zero, ci va avea o valoare bine definită pentru toți electroliții greu solubili, oricât de mică ar fi această valoare. Din acest punct de vedere nici o precipitare nu poate fi considerată teoretic totală. Din punct de vedere practic orice precipitare este considerată totală, dacă concentrația ionilor din soluție este $< 10^{-5} - 10^{-6} \text{ M}$.

În general produsul de solubilitate caracterizează gradul de saturație al unei soluții și dă indicații asupra posibilității formării precipitatului. Astfel adăugând treptat soluției care conține specia M^+ , soluția care conține A^- se constată că dacă:

$[M^+] \cdot [A^-] < K_s$ soluția este nesaturată, nu se formează precipitat;

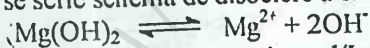
$[M^+] \cdot [A^-] = K_s$ soluția este saturată, nu se formează precipitat;

$[M^+] \cdot [A^-] > K_s$ soluția este saturată, cu formare de precipitat.

Deci precipitatul se va forma în cazul când produsul concentrațiilor ionilor din soluție va întrece valoarea produsului de solubilitate. În mod analog, se consideră că dizolvarea precipitatului va avea loc când produsul concentrațiilor ionilor din soluție devine mai mic, decât valoarea produsului de solubilitate.

Exemplu - Să se calculeze K_s pentru $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dacă la 20°C soluția conține $0,84 \text{ mg} / 100 \text{ ml}$.

- se scrie schema de disociere a electrolitului greu solubil:



- se calculează solubilitatea în mol/L și se înlocuiește în relația lui K_s .

$$S = \frac{0,84 \cdot 10}{1000 \cdot 58,32} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,44 \cdot 10^{-4} (2,88 \cdot 10^{-4})^2 = 4,1 \cdot 10^{-12} (\text{mol/L})^3$$

11.3. SOLUBILITATEA PRECIPITATELOR ÎN ABSENȚA ALTOR ELECTROLIȚI.

Ecilibrul unui electrolit greu solubil binar de tipul MA , în apă pură când $f = 1$ și în lipsa unor reacții secundare este:

$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ și $K_s = [M^+] \cdot [A^-]$
 La echilibru: $[M^+] = [A^-] = S$

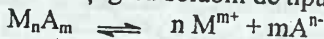
$$S = \sqrt{K_s}$$

(568)

Exemplu: $BaSO_4$ are $K_s = 10^{-10}$. Solubilitatea $BaSO_4$ va fi:

$$S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/L}; [Ba^{2+}] = 10^{-5} \text{ ion g/L}; [SO_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ ion g/L}$$

Pentru electroliți greu solubili de tipul $M_n A_m$ se stabilește echilibrul:



$$[M^{m+}] = ns; [A^{n-}] = mS$$

$$K_s = [M^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = [nS]^n \cdot [mS]^m = n^n \cdot m^m \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$

(569)

Din această relație se calculează concentrația molară a sării.
 Pentru calcularea concentrației ionilor din soluție se folosesc relațiile:

$$[M^{m+}] = n \cdot \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$

(570)

$$[A^{n-}] = m \cdot \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$

(571)

De exemplu pentru: $Pb_3(PO_4)_2$ $K_s = 1,5 \cdot 10^{-32}$



$$S = \sqrt[3+2]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1,5 \cdot 10^{-32}}{108}} = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$Pb_3(PO_4)_2 = 1,69 \cdot 10^{-7} \cdot 312 = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

$$Pb^{2+} = 1,69 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 207 = 10,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

$$PO_4^{3-} = 1,69 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 95 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

11.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PRECIPITAREA COMPLETĂ

11.4.1. EFECTUL IONULUI COMUN

Solubilitatea unui precipitat scade în soluția, care conține o altă substanță mai solubilă și care posedă ioni comuni cu precipitatul. Cănitativ acest fenomen se poate explica, luând în considerare expresia produsului de solubilitate, pentru electrolitul greu solubil MA, pentru care există echilibrul:



$$K_s = [M^+] \cdot [A^-]$$

Dacă în soluție se va adăuga un electrolit ce conține ioni A^- comuni cu precipitatul, K_s fiind constant, concentrația M^+ va scădea prin urmare solubilitatea substanței se va micșora. Același raționament este valabil pentru introducerea unui electrolit, care conține M^+ .

Solubilitatea lui M^+ respectiv a lui A^- se va calcula astfel:

$$S = [M^+] = \frac{K_s}{[A^-]} ; \quad S = [A^-] = \frac{K_s}{[M^+]}$$

Pentru un precipitat de tipul $M_n A_m$ la adăugarea unui electrolit care conține ioni A^{n-} concentrația M^{m+} se va calcula după expresia:

$$[M^{m+}]^n = \frac{K_s}{[A^{n-}]^m} ; (nS)^n = \frac{K_s}{[A^{n-}]^m} ; \text{iar}$$

$$S = \sqrt[n]{\frac{K_s}{[A^{n-}]^m \cdot n^n}} \quad (572)$$

Dacă se raționează în mod analog pentru cazul când ionul adăugat este M^{m+} , pentru calcularea influenței ionului comun asupra solubilității se aplică relația:

$$S = \sqrt[m]{\frac{K_s}{[M^{m+}]^n \cdot m^m}} \quad (573)$$

Exemplu - să se calculeze solubilitatea Ag_2CrO_4 în prezența unui exces de 10^{-1} mol/L $AgNO_3$ sau K_2CrO_4 ($K_{s, Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}$)

Solubilitatea Ag_2CrO_4 în apă pură este:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 2^2}} = \sqrt[3]{\frac{2}{4} \cdot 10^{-12}} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

în prezența unui exces de Ag^+ $1 \cdot 10^{-1}$ ion g/L:

$$S = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{1^2 \cdot (10^{-1})^2} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

în prezența unui exces de ioni cromici egal cu 10^{-1} ion g/L:

$$S = \sqrt[2]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-12}} \approx 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Se observă că solubilitatea Ag_2CrO_4 scade de la $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, la valorile corespunzătoare unui exces de Ag^+ sau CrO_4^{2-} . Pentru precipitarea completă a unui anumit ion nu se întrebuintează de obicei cantitatea echivalentă din ionul precipitant, ci un exces. Acest exces este cu atât mai

mare cu cât este mai solubil precipitatul și cu cât volumul soluției în care se face precipitarea este mai mare.

Efectul ionului comun sau efectul excesului de agent precipitant duce la o precipitare completă, în afară de cazurile, când în prezența unei concentrații mari pot rezulta ioni complecși stabili, sau săruri acide solubile.

11.4.2. EFECTUL SALIN.

Dacă la soluția saturată a unui precipitat se adaugă un electrolit care nu conține ionii precipitatului și nu reacționează, experimental s-a constatat că solubilitatea sa crește. Această creștere a solubilității precipitatului sub influența ionilor străini constituie efectul salin (de sare). Pentru explicarea acestui efect se pornește de la expresia produsului de activitate:

$$\begin{aligned} K'_s &= a_{M^+} \cdot a_{A^-} = [M^+] [A^-] \cdot f_{M^+} \cdot f_{A^-} = \\ K_{s(MA)} \cdot f_{M^+} \cdot f_{A^-} &= K_{s(MA)} \cdot f_{\pm}^2 = S^2 / f_{\pm}^2 \\ S &= \sqrt{\frac{K_s}{f_{\pm}^2}} \end{aligned} \quad (574)$$

pentru sol. diluate $-\lg f_i = 0,509 z_i^2 \sqrt{\mu}$ ceea ce permite să se scrie:

$$\lg K_s = \lg K_{sMA} - 2 \cdot 0,509 z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (575)$$

Odată cu creșterea concentrației și sarcinii ionilor electrolitului adăugat, se mărește tăria ionică a soluției se micșorează coeficientul de activitate și se mărește solubilitatea precipitatului.

De exemplu: care va fi solubilitatea Ag_2CrO_4 la o tărie ionică 0,05 în care $f_{\text{Ag}^+} = 0,8$ și $f_{\text{CrO}_4^{2-}} = 0,44$?

$$\begin{aligned} K'_s &= (a_{\text{Ag}^+})^2 \cdot a_{\text{CrO}_4^{2-}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot f_{\text{Ag}^+}^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{CrO}_4^{2-}} \\ [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{K_s}{(f_{\text{Ag}^+})^2 \cdot f_{\text{CrO}_4^{2-}}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(0,8)^2 \cdot 0,44} = 7,1 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2S \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = S$$

$$(2S)^2 \cdot S = 7,1 \cdot 10^{-12}$$

$$S = \left(\frac{7,1 \cdot 10^{-12}}{4} \right)^{1/3} = (1,77 \cdot 10^{-12})^{1/3} = 1,21 \cdot 10^{-4} = 12,1 \cdot 10^{-5}$$

Se observă că solubilitatea Ag_2CrO_4 este mai ridicată în mediul cu tăria ionică mare față de apă distilată când s-a obținut $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

11.4.3. SOLUBILITATEA PRECIPITATULUI.

O precipitare va fi mai completă (deci separarea mai bună) cu cât va fi mai puțin solubilă substanța sub forma căreia precipită ionul dat. Pentru electroliți binari (MA) există o corespondență între solubilitatea molară și produsul de solubilitate, deci se pot compara fie solubilitatea fie K_s . Pentru celelalte tipuri de electroliți se calculează solubilitatea molară cu ajutorul K_s .

Tabelul 59. S și K_s pentru câteva precipitate ale Pb^{2+}

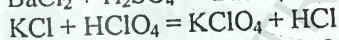
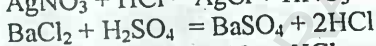
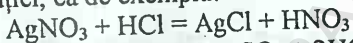
Sarca greu solubilă	$PbCl_2$	$PbSO_4$	$PbCrO_4$	PbS
Solubilitate M	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
K_s	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-29}$

Din tabelul 59 rezultă că cea mai bună separare a Pb^{2+} se face sub formă de sulfură.

11.4.4. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN.

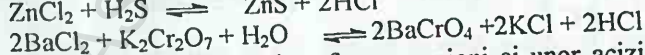
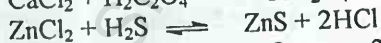
La precipitarea diversilor ioni din soluție sub formă de electroliți greu solubili, s-a constatat că se pot întâlni următoarele situații mai importante.

a) Procesul de precipitare are loc fără o variație apreciabilă a pH-ului soluției, ca de exemplu:



Precipitarea în aceste cazuri, se face cu anioni ai unor acizi tari și rezultă din reacții alți acizi tari, a căror concentrații nu conduc la variații apreciable de pH.

b) Procesul de precipitare este însoțit de o mărire a acidității soluției, astfel:

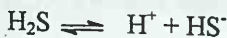


Precipitarea în aceste cazuri se face cu anioni ai unor acizi slabi, puțin disociați, iar ca produși finali rezultă acizi tari, complet disociați, care îmbogățesc sistemele în ioni de hidrogen. Se împiedică o nouă disociere a acidului slab respectiv, deci precipitarea devine incompletă. Pentru ca astfel de precipitări să fie complete trebuie îndepărtați acești ioni, fie prin alcalinizare, sau prin folosirea de amestecuri tampon.

Formarea sau dizolvarea precipitatelor provenite de la acizii slabi depinde de valoarea produselor de solubilitate a precipitatelor, de constantele de disociere ale acizilor slabi respectivi și de concentrația în ioni de hidrogen a soluțiilor respective. Anionii proveniți de la acizi slabi S^{2-} , CO_3^{2-} în prezența ionilor de hidrogen în soluții mai întâi formează HS^- , HCO_3^- și apoi molecule nedisociate H_2S și H_2CO_3 . Acești anioni formați cât și moleculele nedisociate au tendință mică spre ionizare. Deci concentrația anionilor care participă la reacția de precipitare, depinde foarte mult de concentrația ionilor de hidrogen, descrescând cu creșterea concentrației respectiv cu scăderea pH-ului soluției.

11.4.4.1. Precipitarea și separarea cationilor sub formă de sulfuri.

Hidrogenul sulfurat acid slab bibazic, disociază conform echilibrelor:



caracterizate prin constantele:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 9,1 \cdot 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Reacția globală de disociere va fi: $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$
iar constanta globală de disociere:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10,92 \cdot 10^{-23} \approx 10^{-22}$$

$$[H^+] [S^{2-}] = 10^{-22} [H_2S]$$

Deoarece în soluție apoasă saturată cu H_2S , la temperatura camerei se consideră $[H_2S] = 0,1 \text{ mol/L}$; $[H^+][S^{2-}] = 10^{-23}$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} \quad (576)$$

$$pS^{2-} = 23 - 2pH \quad (577)$$

Aceste relații permit:

- Calcularea concentrațiilor diferitelor specii cu sulf aflate într-o soluție saturată de H_2S funcție de pH;
- Calcularea $[S^{2-}]$ într-o soluție saturată de H_2S la un pH dat;
- Calcularea concentrației ionilor de H^+ (pH) necesară precipitării

cantitative a unei sulfuri, prin saturarea soluției respective cu H_2S ; acesta depinde de compoziția și solubilitatea precipitatului.

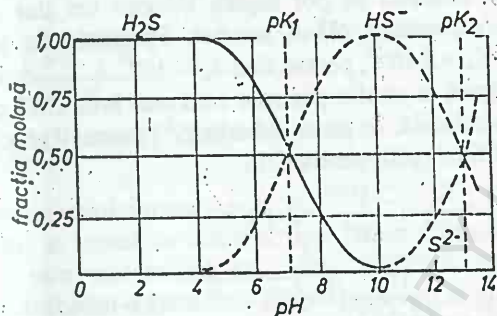


Fig. 76. Distribuția speciilor cu sulf din soluția saturată de H_2S funcție de pH

Pentru sulfurile de tipul MeS egalând valoarea $[S^{2-}]$ din expresia produsului lor de solubilitate: $K_s = [Me^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ se obține egalitatea:

$$\frac{K_s}{[Me^{2+}]} = \frac{10^{-23}}{[H^+]^2} \quad \text{de unde} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{10^{-23} \cdot [Me^{2+}]}{K_s}}$$

$$\text{respectiv: } pH = \frac{23 + pMe^{2+} - pK_s}{2} \quad (578)$$

Acest pH de început de precipitare este cu atât mai mare, cu cât soluția este mai diluată ($[Me^{2+}]$ mică), respectiv precipitatul este mai solubil (K_s mare). Dacă concentrația inițială a ionului metalic $[Me^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ $pM^{2+} = 0$, atunci pH-ul de început de precipitare va fi:

$$pH_i = \frac{29 - pK_s}{2} \quad (579)$$

Dacă se consideră precipitarea completă a sulfurii pentru $[Me^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ deci $pMe^{2+} = 6$, pH-ul corespunzător va fi:

$$pH_r = \frac{29 - pK_s}{2} \quad (580)$$

Relații similare se pot deduce în mod analog și pentru celelalte tipuri de sulfuri (tabelul 60.)

Toți cationii grupei H_2S precipită complet la o concentrație în $[S^{2-}] \leq 10^{-23}$, $pH \approx 0,5$ datorită valorilor extrem de mici a produselor de solubilitate $K_{s(MeS)} = 10^{-28} - 4 \cdot 10^{-38}$. Această valoare a $[S^{2-}]$ nu este suficientă pentru precipitarea sulfurilor grupei $(NH_4)_2S$, care au valori mari ale K_s și se realizează în mediu bazic.

De exemplu dacă o soluție conține un amestec de Cd^{2+} , Zn^{2+} cu o concentrație inițială 0,01 M, pentru fiecare ion și se face o precipitare cu H_2S (soluție saturată) se pot separa selectiv cei doi cationi, dacă se modifică corespunzător pH-ul soluției. Produsele de solubilitate sunt: pentru CdS $K_s = 2 \cdot 10^{-28}$, pentru ZnS $4,5 \cdot 10^{-24}$.

Precipită în mediu puternic acid mai întâi CdS care este sulfura cea mai greu solubilă. Se poate calcula $[\text{S}^{2-}]$ pentru o precipitare completă respectiv pH final (pH_f) pentru CdS .

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_s}{10^{-5}} = \frac{2 \cdot 10^{-28}}{10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-22}$$

$$[\text{H}^+]_f = \sqrt{\frac{10^{-23}}{2 \cdot 10^{-22}}} = \sqrt{0,5 \cdot 10^{-1}} = 2,23 \cdot 10^{-1} \text{ M} \quad \text{pH}_f = 0,66$$

Sulfura de ZnS este sulfura cea mai greu solubilă din grupa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ și ridică multe probleme în separarea ionilor din cele două grupe analitice. Se poate calcula $[\text{S}^{2-}]$; necesară începerii precipitării ZnS și a concentrației $[\text{H}^+]$; corespunzătoare.

$$[\text{S}^{2-}]_i = \frac{K}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{4,5 \cdot 10^{-24}}{0,01} = 4,5 \cdot 10^{-22} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_i = \sqrt{\frac{10^{-23}}{4,5 \cdot 10^{-22}}} = \sqrt{0,22 \cdot 10^{-1}} = 1,48 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH}_i = 0,83$$

Deci dacă $[\text{H}^+]$ este menținută în soluție ușor mai ridicată de 0,148 M precipită complet CdS , iar în soluție vor rămâne Zn^{2+} .

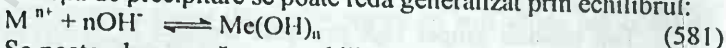
ZnS este precipitată complet la o concentrație a $[\text{H}^+]_f$ respectiv pH_f conform calculelor.

$$[\text{H}^+]_f = \sqrt{\frac{10^{-23} \cdot 10^{-6}}{4,5 \cdot 10^{-24}}} = \sqrt{0,22 \cdot 10^{-5}} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Rezultă că ZnS precipită în intervalul de pH de la 0,83 la 2,83 în condiții impuse.

11.4.4.2. Precipitarea și separarea ionilor metalici sub formă de hidroxizi.

Reacția de precipitare se poate reda generalizat prin echilibrul:



Se poate observa că acest echilibru este guvernat în primul rând de concentrația ionilor de hidrogen. Considerând produsul de solubilitate al hidroxidului și produsul ionic al apei se poate scrie:

$$[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^n = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot K_w^n}{[\text{H}^+]^n} = K_s,$$

$$\text{de unde: } [\text{H}^+] = \sqrt[n]{\frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot K_w^n}{K_s}} \quad (582)$$

$$\text{respectiv: } \text{pH} = \frac{\text{pM}^{n+} + n\text{pK}_w - \text{pK}_s}{n} \quad (583)$$

unde n — este valența ionului metalic.

Hidroxizii se separă cu atât mai ușor (la un pH mai mic), cu cât solubilitatea lor este mai redusă (K_s mic), respectiv precipitarea se efectuează din soluții mai concentrate ($[\text{Me}^{2+}]$ mare). Cu ajutorul acestor relații se poate calcula pH-ul de început și de sfârșit de precipitare, respectiv intervalul de pH în care are loc precipitarea. Dacă considerăm că precipitarea are loc într-o soluție molară a ionului metalic $[\text{M}^{n+}] = 1 \text{ mol/L}$, $\text{pM}^{n+} = 0$ atunci pH-ul de început de precipitare este:

$$\text{pH}_i = \text{pK}_w - \frac{\text{pK}_s}{n} \quad (584)$$

Precipitarea se consideră terminată când $[\text{Me}^{n+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ respectiv $\text{pM}^{n+} = 6$, atunci pH-ul de sfârșit de precipitare este:

$$\text{pH}_f = \text{pK}_w - \frac{\text{pK}_s}{n} + \frac{6}{n} \quad (585)$$

Intervalul de pH de precipitare va fi: $\Delta\text{pH} = \frac{6}{n}$

Acest interval este independent de solubilitatea precipitatului, depinzând numai de valența ionului metalic. Astfel când:

$n = 1$ $\Delta\text{pH} = 6$ unități de pH

$n = 2$ $\Delta\text{pH} = 3$ unități de pH

$n = 3$ $\Delta\text{pH} = 2$ unități de pH

$n = 4$ $\Delta\text{pH} = 1,5$ unități de pH

Din aceste rezultate se trag următoarele concluzii:

a) Precipitarea hidroxizilor are loc treptat, începându-se la o anumită valoare a pH-ului și terminând la altă valoare.

b) Aceste valori ale pH-ului depind de concentrația ionului metalic, precum și de solubilitatea hidroxizilor, respectiv cu cât hidroxidul este mai puțin solubil, precipitarea începe (și se termină) la un pH mai mic.

c) Solubilitatea hidroxizilor descrește, cu creșterea valenței ionului metalic respectiv (n).

d) Dacă soluția conține ioni cu valențe diferite (în concentrații aproximativ egale), la alcalinizarea treptată hidroxizii se vor separa în

Dizolvarea hidroxizilor – se bazează pe deplasarea echilibrului inițial spre stânga, fie prin angajarea ionilor OH^- prin formare de combinații puțin disociate (apa sau bază slabă) fie prin angajarea ionului metalic într-o combinație complexă. Ca exemple amintim:

$$\text{Me(OH)}_n \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{OH}^-$$
$$\quad \quad \quad \downarrow + n\text{H}^+$$
$$\quad \quad \quad \rightarrow n\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

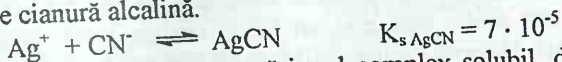
$$\quad \quad \quad + 2\text{NH}_4^+ \quad \quad \quad \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Cu(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$$

$$\quad \quad \quad + 4\text{NH}_3 \quad \quad \quad \searrow \quad \quad \quad \text{[Cu(NH}_3\text{)}_4\text{]}^{2+}$$
$$\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb(OH)}_4]^{2-}$$

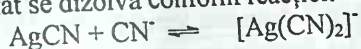
Tipul sulfurii	[H ⁺]	pH de precipitare		Interval de pH de precipitare ΔpH
		pH _i început pMe=0	pH _f sfârșit pMe=6	
Me ₂ S	$\sqrt{\frac{10^{-23} [\text{Me}^+]^2}{K_s}}$	$\frac{23 - pK_s}{2}$	$\frac{35 - K_s}{2}$	$\frac{12}{2} = 6$
MeS	$\sqrt{\frac{10^{-23} [\text{Me}^{2+}]}{K_s}}$	$\frac{23 - pK_s}{2}$	$\frac{29 - pK_s}{2}$	$\frac{6}{2} = 3$
Me ₂ S ₃	$\sqrt[6]{\frac{10^{-69} [\text{Me}^{3+}]^2}{K_s}}$	$\frac{69 - pK_s}{6}$	$\frac{81 - pK_s}{6}$	$\frac{12}{6} = 2$
MeS ₂	$\sqrt[4]{\frac{10^{-46} [\text{Me}^{4+}]}{K_s}}$	$\frac{46 - pK_s}{4}$	$\frac{52 - pK_s}{4}$	$\frac{6}{4} = 1,5$

11.4.5. FORMAREA DE COMPLECȘI.

Dacă la precipitare se adaugă exces mare de reactiv, există pericolul să se formeze ioni complecși solubili, ceea ce duce la mărirea solubilității precipitatului. Un exemplu este acela al comportării AgCN la adaos de cianură alcalină.



În exces de reactiv se formează ionul complex solubil, deci o parte din precipitat se dizolvă conform reacției:

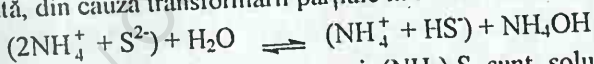


11.4.6. GRADUL DE DISOCIERE AL REACTIVULUI PRECIPITANT.

O precipitare completă depinde de concentrația ionului precipitant. Concentrația ionului precipitant este proporțională cu cantitatea de reactiv adăugat, dar este și în funcție de gradul lui de disociere. De exemplu nu este indiferent dacă ionii de Mg^{2+} sunt precipitați cu NaOH , sau NH_4OH deoarece primul este total disociat iar cel de al doilea parțial (în proporție de 1% în soluție 0,1M). La adăugarea unui exces egal de reactiv de precipitare în cazul precipitării cu NH_4OH se creează în soluție o concentrație de ioni OH^- de aproximativ 100 ori mai mică, decât la precipitarea cu NaOH . Din expresia $K_{\text{s}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ se observă că micșorarea de 100 ori a concentrației $[\text{OH}^-]$ atrage creșterea concentrației ionilor de Mg^{2+} , care rămân în soluție de 100² ori adică 10.000 ori.

11.4.7. HIDROLIZA REACTIVULUI PRECIPITANT

Precipitarea completă va fi împiedicată, mai ales în cazurile când se folosesc agenți precipitanți săruri, care provin de la acizi slabi și baze slabe, care hidrolizează puternic. De exemplu cu toate că $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ este disociată complet în ioni, dar datorită hidrolizei concentrația sa este micșorată, din cauza transformării parțiale în HS^- .



Sulfurile acide ale elementelor grupei $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sunt solubile, așa că precipitarea nu ar fi completă, sau chiar nu ar avea loc, dacă nu s-ar adăuga NH_4OH , care deplasează echilibrul reacției de hidroliză de mai sus spre stânga.

11.4.8. FORMAREA SOLUȚIILOR COLOIDALE.

De multe ori substanțele greu solubile, apar sub forma unor particule coloidale, care împiedică recunoașterea, sau separarea ionilor.

11.4.8.1. Precipitate coloidale

Formarea accidentală a precipitatelor coloidale este un proces nedorit. Este important de a se preveni apariția coloizilor, sau să poată fi transformați în precipitate cristaline.

În general coloizii sunt sisteme eterogene (bi sau polifazice), în care cel puțin una dintre faze este un lichid sau un solid, în stare de dispersie înaintată. Datorită dimensiunilor fazei disperse (micelă), coloizii aparțin sistemelor disperse, sau microsistemelor. Sistemele coloidale au particule (considerate sferice) al căror diametru variază între 10^{-5} – 10^{-7} cm ($0,1$ – $0,001$ μm). Conform lui Staudinger este mai corect să se caracterizeze mărimea coloizilor prin numărul de atomi, sau de molecule conținute, într-o particulă (10^3 – 10^9), forma lor poate fi diferită (ace, discuri, etc.).

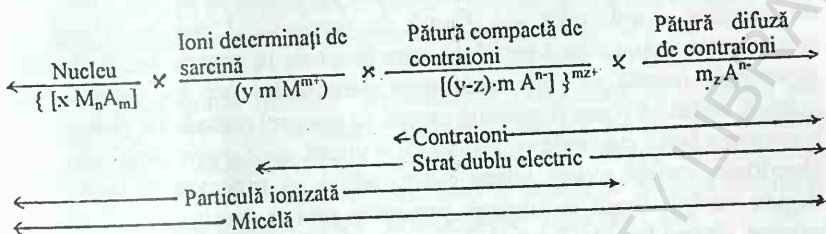
Particulele coloidale (sistemele microeterogene) se pot clasifica după dimensiunile lor între soluții sisteme omogene monofazice și precipitate (sisteme eterogene). Trecerea coloidului dintr-o formă în alta, duce la dispariția suprafeței interioare de separație a fazelor și implicit la dispariția sistemului dispers. Operația de transformare a unui coloid într-un precipitat se numește floculare sau coagulare, iar operația inversă peptizare. Coloizii pot fi de două tipuri: liofobi și liofili.

Coloizi liofobi (soli), cei mai întâlniți în analiza gravimetrică sunt substanțe anorganice greu solubile, dispersate în mediu apos (hidrofilii), mai rar în alți solvenți sau amestecuri de solvenți. Au o vâscozitate mică și conțin în general puțină apă. Prin coagularea cu ajutorul unor electroliți pot forma precipitate, care se filtrează ușor (de exemplu halogenurile de argint coloidale).

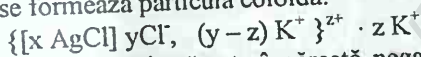
Coloizii liofili (gelurile) se caracterizează prin tendința de a reține apa (hidrofilii) și prin vâscozitatea mare. Ei se coagulează greu cu ajutorul electroliților, chiar în concentrații mari. Prin coagulare formează precipitate coloidale greu filtrabile, cu aspect gelatinos (acidul silicic, hidroxidul de aluminiu, diverse substanțe organice). Uneori adăugarea electroliților duce la apariția coacervatelor, caracterizate prin existența a două faze lichide. Prin diluare coloizi liofili pot fi ușor peptizați.

Fără a intra în detalii, în general un coloid este format dintr-un nucleu (fază solidă) înconjurat de un strat dublu electric. Acesta din urmă se compune dintr-un strat de ioni de aceeași sarcină (ioni determinați de sarcină) depuși pe un nucleu și un strat de ioni de semn contrar (contraioni), care se găsesc în soluție într-o anumită dependență, față de faza solidă. În stratul dublu numărul sarcinilor pozitive trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor negative. Contraionii se dispun la rândul lor, în două pătri; una apropiată de ionii determinați de sarcină, mai compactă

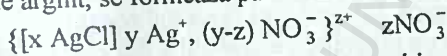
cu o densitate mai mare de ioni care pot să fie sau nu adsorbiți și alta sub forma unei atmosfere ionice difuze. Schematic un coloid M_nA_m format din nucleu și ionii M^{m+} și A^{n-} poate fi reprezentat astfel:



Natura sarcinilor electrice, cu care se înconjoară particula, poate varia în funcție de mediu în care are loc formarea coloidului. Astfel dacă la precipitarea clorurii de argint există în soluție un exces de clorură de potasiu se formează particula coloidă:



în care particula ionizată este încărcată negativ. Când este un exces de azotat de argint, se formează particula coloidă:



în care particula ionizată este încărcată pozitiv. Dacă pătura compactă se găsește legată rigid de faza dispersă, stratul difuz este mobil. Se creează astfel posibilitatea mișcării unei particule rigide, în raport cu stratul difuz și vice – versa. Prin această mișcare contraionii din stratul difuz se pot depărta de contraionii din stratul compact.

Dacă în soluții se introduc diverși electroliți se poate ajunge la o stare, când contraionii de pe suprafața coloidului neutralizează exact sarcina coloizilor adsorbiți. La această concentrație denumită punct izoelectric sarcina netă superficială a particulelor coloidale este egală cu zero, stabilitatea coloidului scade mult mărindu-se tendința de precipitare (coagulare, floculare). Stabilitatea coloizilor este determinată de mai mulți factori:

- mișcarea continuă a particulelor în urma ciocnirii cu moleculele mediului, numită mișcarea browniană, care tinde să se opună tendinței de sedimentare sub acțiunea forței gravitaționale;
- sarcina de același semn a particulelor, care se vor respinge opunându-se coagulării;
- cantitatea însemnată de molecule de solvent legată împiedică mecanic apropierea particulelor sub o anumită distanță, opunându-se coagulării.

11.4.8.2. Coagularea coloizilor

În analiza chimică apariția coloizilor este dăunătoare și este necesară coagularea lor. Prin floculare sau coagulare se înțelege procesul de agregare a coloizilor sub formă de precipitat. Coagularea este un proces cinetic cu o viteză variabilă, care cuprinde în general trei perioade:

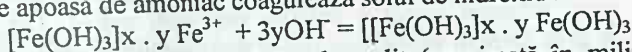
- a) perioada latentă în care contopirea particulelor are loc într-o mică măsură, astfel că poate fi sesizată numai cu ajutorul metodelor fizice;
- b) perioada lentă cuprinde un proces cu o viteză, care crește continuu;
- c) perioada rapidă având viteză mare, astfel că procesul de coagulare devine vizibil. După terminarea perioadei rapide precipitatul format se depune, lăsând lichidul limpede (punct de clarificare).

Există diverse metode pentru coagulare, din care se vor aminti câteva:

- Variații bruște de temperatură (încălzire sau răcire) pot produce o coagulare. Astfel încălzirea sau fierberea mai îndelungată poate produce coagularea unor coloizi, mai ales din categoria celor liofili. Metoda este simplă, dar adesea durează câteva ore.
- Evaporarea la sec, este o metodă eficientă de coagulare, atât a solilor, cât și a gelurilor, dar durează mult timp.
- Agitarea mecanică puternică, influențează favorabil coagularea.
- Aplicarea unei diferențe de potențial cu ajutorul a doi electrozi adecvați cufundați în soluție, poate duce la ruperea stratului dublu electric și implicit a coloidului. Producerea unui câmp electric necesită o aparatură specială.
- Adăugarea de coloizi străini (soli) este eficientă pentru a obține coagularea. Utilizarea acestei metode în analiza gravimetrică este limitată. Se admite, în general, că solul care produce precipitarea joacă rolul unei electrolit. Acest fenomen poartă numele de coagulare reciprocă și se datorează faptului că cei doi soli reacționează între ei, astfel că straturile stabilizatoare ale particulelor dispar. În mod obișnuit pentru floculare se folosesc soli cu sarcini electrice de semn contrar coloidului supus precipitării.

Coagularea are loc imediat dacă ionii stabilizanți ai celor doi soli (indiferent de sarcina electrică) reacționează între ei sau participă la reacții care duc la distrugerea stratului dublu. Adăugare de coloizi liofili (gelatină, dextrină) la soli are o acțiune de protejare a particulei împotriva coagulării cu electroliti. Pe suprafața particulei liofobe se depune un strat liofil, care împiedică coagularea. Dacă însă se adaugă o cantitate foarte mică de coloid liofil, insuficientă pentru a împiedica coagularea, apare un efect contrar, de sensibilizare, care favorizează coagularea chiar în prezența unor cantități mici de electrolit.

Metoda cea mai des utilizată pentru flocularea coloizilor (mai ales a solilor) este adăugarea unui electrolit adecvat. Solii își pierd stabilitatea în prezența unor cantități de electroliți, ai căror ioni au sarcină contrară cu aceea a particulelor coloide. De exemplu câteva picături dintr-o soluție apoasă de amoniac coagulează solul de hidroxid feric:



Concentrația minimă de electrolit (exprimată în milimoli sau miliechivalenți la litru) necesară pentru a coagula un sol, se numește concentrație de coagulare, prag de coagulare sau valoare de coagulare. Efectul de coagulare a diferiților electroliți în funcție de valența ionului se poate reda aproximativ prin următoarele raporturi $\text{Me}^{3+} : \text{Me}^{2+} : \text{Me}^+ = 1000 : 50 : 1$. Ionii de OH^- și H^+ constituie o excepție printr-un efect mult mai mare.

11.4.8.3. Peptizarea.

Coagularea coloizilor este un proces reversibil astfel încât la îndepărtarea electroliților dintr-un precipitat coagulat particulele ajung la sarcina inițială, deci în stare coloidală. Fenomenul se numește peptizare. Pe parcursul analizei chimice peptizarea apare în anumite condiții la spălarea precipitatelor, majoritatea precipitatelor analitice fiind coloizi coagulați. La spălare cu apă se îndepărtează electrolitul coagulat, precipitatul trecând din nou în stare coloidală. La filtrare soluția coloidală vine în contact cu electroliți adsorbiți pe hârtia de filtru, unde coagulează înfundând filtru. Este posibil ca soluția coloidală să treacă prin filtru și ajunge în filtrat unde sub acțiunea electroliților coagulează. De aceea spălarea precipitatelor se face cu soluție diluate de electroliți.

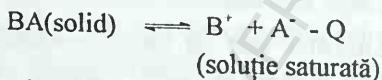
Peptizarea poate apare și ca urmare a unui exces de electrolit coagulant, care neutralizează sarcina coloidului, dar se adsoarbe pe acesta și va crea pe suprafața particulelor sarcinii de semn contrar deci o stare coloidală. În concluzie formarea coloizilor în efectuarea separărilor este un fenomen nedorit și poate fi evitat apelând la una din variantele prezentate mai sus. Totuși formarea coloizilor poate fi utilă la determinarea urmelor din anumiți constituenți prin formarea de coloizi colorați intens, când s-a constatat o creștere semnificativă a sensibilității reacțiilor. Astfel urme de fier pot fi identificate prin soluția coloidală a albastrului de Prusia, cadmiul cu ajutorul CdS coloidal (galben), seleniul prin Se coloidal roșu, combinațiile de aur prin separare de aur coloidal interes colorat în roșu. În concluzie pentru a evita formarea soluțiilor coloidale precipitățile se fac la cald, din soluții cu o concentrație medie nu prea diluate, nu prea concentrate și în prezență de electroliți.

11.4.9. INFLUENȚA SOLVENȚILOR

Influența solvenților asupra solubilității precipitatului este exprimată prin constanta dielectrică și anume solubilitatea unei substanțe ionice este cu atât mai mică, cu cât constanta dielectrică a solventului este mai mică (energia liberă a soluției este mai mare). Majoritatea electroliților greu solubili anorganici devin mai insolubili, dacă se adaugă în soluție lor apoasă saturată un solvent organic cum ar fi: alcoolul etilic, metilic, acetonă. De exemplu dacă se adaugă la o soluție care conține PbSO_4 , 20% în volume alcool, solubilitatea PbSO_4 devine practic neglijabilă.

11.4.10. INFLUENȚA TEMPERATURII.

Dizolvarea în apă a majorității precipitatelor se face cu absorbție de căldură.



Conform principiului lui Le Chatelier, ridicarea temperaturii va deplasa echilibrul spre dreapta, deci solubilitatea crește cu ridicarea temperaturii.

Totuși, în majoritatea cazurilor precipitarea se face la cald când se evită formarea precipitatelor coloidale. Menținerea soluției împreună cu precipitatul la cald favorizează creșterea cristalelor. Ridicarea temperaturii de la 20 - 100°C pentru unele precipitate duce la o solubilizare apreciabilă. De exemplu PbCl_2 a cărei solubilitate crește considerabil, cu creșterea temperaturii se face la rece și filtrarea se efectuează tot la rece.

11.4.11. INFLUENȚA TIMPULUI

Anumite substanțe greu solubile au tendința de a se separa din soluții saturate, după un timp oarecare. Precipitarea poate fi grăbită prin agitarea soluției, ori frecarea pereților vasului cu o baghetă de sticlă. Pentru toate precipitatele este de dorit un anumit timp în vederea formării, creșterii, aglomerării, de îmbătrânire în contact cu particulele. Acest timp se stabilește experimental și variază de la câteva minute la câteva ore. Datorită procesului de îmbătrânire precipitatele devin mai insolubile și mai ușor de filtrat.

11.5. PRECIPITAREA FRAȚIONATĂ

Dacă o soluție conține mai mulți ioni care au un reactiv comun de precipitare apare problema precipitării selective a unui ion în prezența celorlalți. Această posibilitate se utilizează adeseori la eliminarea unor

ioni, care pot interfera constituind în același timp și baza unor scheme de separare.

Considerăm formarea în soluție a clorurii și a iodurii de argint care prezintă următoarele valori pentru produsele de solubilitate.

$$K_{sAgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}; K_{sAgI} = 8,5 \cdot 10^{-17}; C_{Cl^-} = C_{I^-} = 10^{-3} M.$$

-concentrația în ioni argint necesară satisfacerii echilibrului de formare a AgI va fi:

$$[Ag^+]_1 = K_{sAgI} / [I^-] = 8,5 \cdot 10^{-17} / 10^{-3} = 8,5 \cdot 10^{-14} \text{ ion g/L.}$$

- concentrația în ioni Ag^+ necesară satisfacerii echilibrului de formare a AgCl va fi:

$$[Ag^+]_2 = K_{sAgCl} / [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} / 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ ion g/L}$$

Pentru a se forma AgI este necesară o concentrație mult mai mică în ioni Ag^+ , decât pentru formarea AgCl. De aceea mai întâi se formează AgI, apoi AgCl. Concentrația $[I^-]$ când începe să precipite clorura de argint se calculează astfel:

$$[I^-] = K_{sAgI} / [Ag^+]_2 = 8,5 \cdot 10^{-17} / 1,7 \cdot 10^{-7} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ ion g/L.}$$

La această concentrație se poate considera toată cantitatea de I^- precipitată sub formă de AgI. Deci concentrația I^- scade, K_s este o constantă crește $[Ag^+]$. La un moment dat se atinge $[Ag^+]$ necesară precipitării AgCl. Deci acest moment se poate reprezenta astfel:

$$\frac{K_{sAgI}}{K_{sAgCl}} = \frac{[Ag^+] \cdot [I^-]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]} = \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{1,7 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^{-7}$$

$$[I^-] / [Cl^-] = 4,6 \cdot 10^{-7}$$

Prin urmare când concentrația în ioni I^- se micșorează în așa fel încât devine de $5 \cdot 10^{-7}$ ori mai mică decât $[Cl^-]$ și va precipita AgCl.

Dacă într-o soluție $[Cl^-] = 0,1 M$ și $[I^-] = 1 \cdot 10^{-8} M$ prin adăugarea de Ag^+ va precipita mai întâi AgCl pentru că concentrația Ag^+ necesară pentru precipitarea AgCl este mai mică decât pentru precipitarea AgI.

$$[Ag^+] = K_{sAgCl} / [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10} / 10^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ag^+] = K_{sAgI} / [I^-] = 8,5 \cdot 10^{-17} / 10^{-8} = 8,5 \cdot 10^{-9}$$

În concluzie pentru aplicarea precipitării fracționate în practica analitică trebuie să se țină seama în principal de doi factori:

- solubilitatea substanțelor să fie destul de diferențiată;
- concentrația componentelor de analizat să se aleagă în mod corespunzător, în funcție de solubilitatea compuşilor formați.

11.6. SOLUBILIZAREA UNUI PRECIPITAT PRIN TRECEREA LUI ÎNTR-O FORMĂ MAI SOLUBILĂ

Unele precipitate sau combinații greu solubile se pot transforma în suspensie sau topitură în combinații mai solubile, care ulterior se pot

solubiliza mai ușor. De exemplu transformarea BaSO_4 în BaCO_3 care la tratare cu un acid se poate solubiliza ușor, cantitativ spre deosebire de BaSO_4 .



$$K_s(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10}; \quad K_s(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$$

După cum se observă BaSO_4 este mai greu solubil decât BaCO_3 . Conform legii acțiunii maselor, un exces mare de reactiv poate să favorizeze formarea carbonatului. Dacă BaSO_4 se fierbe cu o soluție concentrată de Na_2CO_3 (sau se topește), atunci au loc transformarea sulfatului cu carbonat.

Pentru a trece o suspensie de BaSO_4 în BaCO_3 este necesară o concentrație de $\text{CO}_3^{2-} = 51 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$, după cum rezultă din raportarea produselor de solubilitate:

$$\frac{K_s(\text{BaCO}_3)}{K_s(\text{BaSO}_4)} = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{10^{-10}} = 51$$

11.7. ECHILIBRE COMPETITIVE

Dacă precipitarea unui component se realizează într-o soluție cu o compoziție complexă, simultan pot avea loc reacții, care antrenează cationul, sau anionul precipitatului.

Aceste echilibre sunt numite echilibre competitive și au drept rezultat o dizolvare parțială sau totală a precipitatului și pot fi: acido-bazice, de complexare și redox.

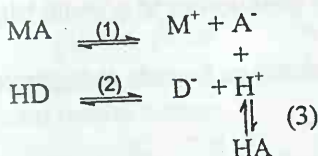
11.7.1. ECHILIBRE COMPETITIVE ACIDO-BAZICE

Aceste echilibre se referă la influența concentrației ionilor de hidrogen, sau de hidroxil prin reacțiile pe care le dau cu constituenții precipitatelor, de obicei proveniți de la acizi slabi sau baze slabe (în special reactivi ionici).

a) Echilibrul protolitic competitiv al anionului precipitatului.

Acest tip de echilibru angajează în special anionii precipitatelor. Cei mai mulți anioni ai unor săruri cu solubilitate redusă sunt baze conjugate ale acizilor slabi. Când pH-ul mediului devine mai mic, decât pK_a corespunzător acidului conjugat al anionului sării, anionul trece în soluție sub formă protonată. Astfel echilibrul de dizolvare este favorizat și crește solubilitatea sării, față de cea în apă pură.

Se consideră un precipitat MA , A^- fiind anionul acidului slab HA . În prezența altui acid HD solubilitatea precipitatului crește datorită unor echilibre suplimentare:



Bilanțul de masă pentru speciile care conțin A este:

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

La un anumit pH, deci pentru o anumită valoare a $[\text{H}^+]$:

$$\alpha_0^{\text{H}} = \frac{[\text{A}^-]}{C_A} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

unde K_a este constanta de disociere a acidului HA.

Produsul de solubilitate pentru precipitatul MA este:

$$K_s = [\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-]$$

Se înlocuiește valoarea lui $[\text{A}^-]$ obținându-se:

$$K_s = [\text{M}^+] \cdot \alpha_0^{\text{H}} \cdot C_A$$

de unde:

$$[\text{M}^+] \cdot C_A = \frac{K_s}{\alpha_0^{\text{H}}} = K_{\text{sl}} \quad (586)$$

K_{sl} – produs de solubilitate condițional, depinde de α_0^{H} .

Solubilitatea molară în apă pură este:

$$S = \sqrt{K_s}$$

În prezența unui acid aceasta devine:

$$S_{\text{H}} = \sqrt{K_{\text{sl}}} = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_0^{\text{H}}}} = \sqrt{K_s \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} = \frac{S}{\sqrt{\alpha_0^{\text{H}}}} \quad (587)$$

Valoarea lui S_{H} va fi cu atât mai mare și deci precipitatul se va dizolva mai ușor cu cât acidul HX întrebuințat va fi mai tare, cu cât HA va fi mai slab (K_a mic) și cu cât precipitatul MA are o solubilitate mai mare în apă (K_s mare). Dependența solubilității precipitatului de pH este redată în fig.77.

Generalizând pentru un precipitat M_nA_m produsul de solubilitate condiționat este dat de:

$$K_{\text{sl}} = \frac{K_s}{(\alpha_0^{\text{H}})^m} \quad (588)$$

α_0^H este fracțiunea speciei neprotonate a acidului slab mono, bi sau tribazic format.

Solubilitatea molară se calculează cu formula dedusă anterior generalizată:

$$S_H = \frac{K_s}{\sqrt[m+n]{(\alpha_0^H)^m \cdot m^m \cdot n^n}} = \frac{S}{\sqrt[m+n]{(\alpha_0^H)^m}} \quad (589)$$

Se poate întrebuința $r_H = 1/\alpha^H$; iar formulele stabilite se vor modifica corespunzător.

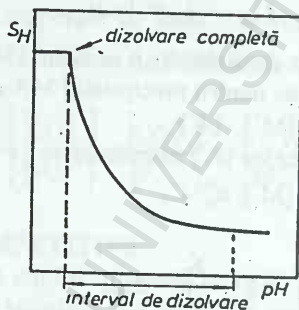


Fig. 77. Variația solubilității precipitatului cu pH-ul

Pentru ca un precipitat să se dizolve într-un acid trebuie să se îndeplinească două condiții:

$$K_a^{HA} < K_a^{HD}$$

$$[A]_{HA} < [A]_{MA}$$

De exemplu să se calculeze solubilitatea ZnC_2O_4 în g/L în:

- apă pură;
- într-o soluție cu $pH=3$;
- la $pH=3$ în prezența unui exces de $C_2O_4^{2-}$ de $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Se dă: $K_s = 7,5 \cdot 10^{-9}$ și constantele de aciditate pentru $H_2C_2O_4$:

$$K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ și } K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-5}$$

- în apă pură $S = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-9}} = 8,66 \cdot 10^{-5}$ mol/L

$$S = 8,66 \cdot 10^{-5} \cdot 65,37 = 0,0566 \text{ g/L}$$

- în soluția cu $pH=3$

$$\alpha_0^H = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}} = \frac{(6 \cdot 10^{-2})(6 \cdot 10^{-5})}{(10^{-3})^2 + (6 \cdot 10^{-2})(10^{-3}) + (6 \cdot 10^{-2})(6 \cdot 10^{-5})} = 0,056$$

$$S_H = \frac{S}{\sqrt{\alpha_0^H}} = \frac{8,66 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{\alpha_0^H}} = \frac{8,66 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{0,056}} = \frac{8,66 \cdot 10^{-5}}{0,236} = 36,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S_H = 0,0238 \text{ g/L.}$$

c) intervine efectul ionului comun:

$$S(S + 5 \cdot 10^{-2}) = \frac{K_s}{\alpha_0^H} = \frac{7,5 \cdot 10^{-9}}{0,056}$$

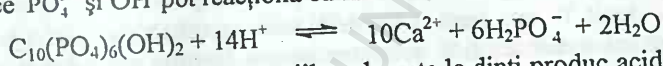
Se poate neglija în interiorul parantezelor S față de concentrația $5 \cdot 10^{-2}$ M.

$$S = \frac{7,5 \cdot 10^{-9}}{0,056} \cdot \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} = 2,678 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Datorită efectului ionului comun solubilitatea se micșorează, anihilând efectul solubilizant al H^+ .

Echilibrul competitiv acido-bazic în procesul de formarea cariilor și rolul eficient al pastei de dinți care conține F^- .

Smălțul dinților conține mineralul hidroxiapatita, care este hidroxifosfatul de calciu. În mediu acid se poate produce solubilizarea deoarece PO_4^{3-} și OH^- pot reacționa cu H^+ .



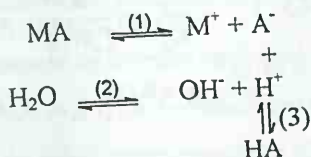
Bacteriile care produc cariile, aderente la dinți produc acid lactic, prin metabolizarea zahărului.



Acidul lactic format va conduce la o scădere a pH-ului la suprafața dinților sub 5. Hidroxiapatita la un pH mai mic de 5,5 începe să se dizolve și astfel este favorizat fenomenul de producere a cariilor. Prin micrografie electronică s-a pus în evidență deteriorarea smălțului și anume degradarea cristalelor de hidroxiapatită.

Pasta de dinți care conține F^- inhibă formarea cariilor, deoarece formează fluoroapatita $C_{10}(PO_4)_6F_2$, care este foarte puțin solubilă și mult mai rezistentă la acid față de hidroxiapatită.

b) Creșterea solubilității precipitatului MA se poate datora și hidrolizei anionului A^- conform echilibrelor:



Ținând cont de regula electroneutralității:

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Calculul complicat la prima vedere se poate simplifica, dacă se consideră că $[OH^-]$ din hidroliză se poate aproxima cu $[OH^-]$ din apă. Considerând $pH=7$ se calculează α_0^H pentru acest pH .

De exemplu să se calculeze solubilitatea Ag_2S în apă. ($K_s = 6,3 \cdot 10^{-50}$). Se consideră $pH = 7$

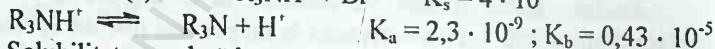
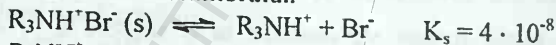
$$\alpha_0^H = \frac{9,1 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}}{(10^{-7})^2 + 9,1 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-7} + 9,1 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}} = 0,57 \cdot 10^{-8}$$

$$S_H = \sqrt[3]{\frac{K_s}{\alpha_0^H \cdot 4}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-50}}{0,57 \cdot 10^{-8} \cdot 4}} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Dacă hidroliza este semnificativă se calculează pH -ul funcție de hidroliză, apoi α_0^H .

c) Cationii unor săruri puțin solubile de exemplu proveniți de la compușii organici, care sunt acizii conjugați ai bazelor slabe din care provin la creșterea pH -ului pot ceda protonii și compusul devine mai solubil, decât în apa pură. Calculele sunt asemănătoare cu cele de la subcapitolul a numai că, în acest caz pentru calculul solubilității aceasta va fi dependentă de α_0^{OH} .

De exemplu se consideră o soluție saturată a unui compus cu solubilitate redusă $R_3NH^+Br^-$ (R fiind un radical organic), caracterizat prin K_s și K_a conform echilibrului.



Solubilitatea molară în apă pură este:

$$S = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Pentru a calcula solubilitatea molară a compusului în apă pură și într-o soluție cu $pH = 9,5$ se recurge la relația:

$$S_{OH} = \sqrt{K_{SOH}} = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_0^{OH}}} \cdot \sqrt{K_a \cdot \left(1 + \frac{[OH^-]}{K_b}\right)} \cdot \frac{S}{\sqrt{\alpha_0^{OH}}} \quad (590)$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9,5 = 4,5; K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-9}} = 0,43 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_0^{OH} = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{0,43 \cdot 10^{-5}}{0,43 \cdot 10^{-5} + 10^{4,5}} = 0,119$$

$$S_{OH} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{0,119}} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,344} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

K_{sOH} – produs de solubilitate condițional care depinde de α_0^{OH} .

11.7.2. ECHILIBRE COMPETITIVE DE COMPLEXARE.

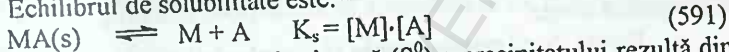
Solubilitatea unui precipitat poate crește datorită angajării ionului metalic într-o reacție de complexare cu un ligand care poate fi: excesul de anion precipitant, sau diverși liganzi prezenți în soluție.

11.7.2.1. Complexarea cu exces de ion comun.

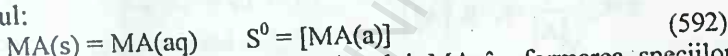
Anumite precipitate se pot dizolva când sunt tratate cu un exces din reactivul precipitant datorită formării unor ioni complecși solubili.

Dizolvarea precipitatului MA în prezența unui exces de A are loc cu formarea speciilor: MA_2 , MA_3 MA_n .

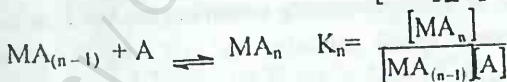
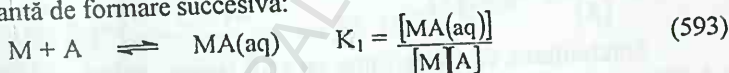
Echilibrul de solubilitate este:



Se menționează că solubilitatea intrinsecă (S^0) a precipitatului rezultă din echilibrul:



Antrenarea treptată a precipitatului MA în formarea speciilor solubile are loc conform reacțiilor cu A, fiecare fiind caracterizată printr-o constantă de formare succesivă:



Din relațiile (591 – 593) se obține:

$$S^0 = K_1 \cdot K_s \quad (594)$$

Solubilitatea precipitatului este dată de suma tuturor ce care conțin M

$$S = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n]$$

Funcție de constantele de formare succesive și K_s .

$$S = \frac{K_s}{[A]} + K_1 K_s + K_1 K_2 K_s [A] + K_1 K_2 K_3 K_s [A] + \dots + K_1 K_2 \dots K_n K_s [A]^{n-1} \quad (595)$$

Funcție de solubilitatea intrinsecă relația (595) devine:

$$S = \frac{K_s}{[A]} + S^0 + S^0 K_2 [A] + S^0 K_2 K_3 [A]^2 + \dots + S^0 K_2 K_3 \dots K_n [A]^{n-1} \quad (596)$$

iar funcție de constantele de formare globale ale complexșilor:

$$S = K_s \left(\frac{1}{[A]} + \beta_1 + \beta_2 [A] + \beta_3 [A]^2 + \dots + \beta_n [A]^{n-1} \right) \quad (597)$$

sau:

$$S = K_s \sum_{i=0}^n \pi K_i [A]^{i-1} \quad (598)$$

Prin definiție $K_0 = \beta_0 = 1$; $K_1 = \beta_1$ $K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \dots$

Solubilitatea conform acestor relații se poate calcula prin metoda aproximărilor succesive, sau prin metoda grafică. Pe măsură ce concentrația lui A crește solubilitatea lui MA trece printr-un minim deoarece efectul de micșorare a solubilității a lui A se compensează cu efectul de solubilizare al aceluiași ion prin formare de complex. Apoi solubilitatea crește.

Pentru cazul relativ simplu al complexării numai până la MA_2 :

$$S = K_s \left(\frac{1}{[A]} + \beta_1 + \beta_2 [A] \right)$$

respectiv:

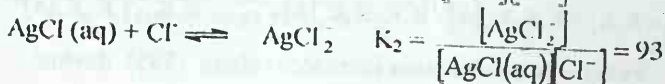
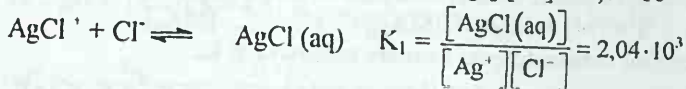
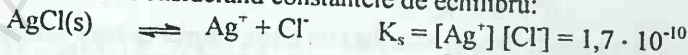
$$S = \frac{K_s}{[A]} + S^0 + \beta_2 K_s [A]$$

Solubilitatea va crește liniar cu $[A]$, pentru valori mari ale $[A]$. Solubilitatea minimă este dată de condiția $dS/d[A] = 0$, care aplicată relației va conduce la: $K_s/[A]_{\min}^2 = \beta_2 \cdot K_s$, respectiv $[A]_{\min} = 1/\sqrt{\beta_2}$.

Introducând această valoare în se obține:

$$S_{\min} = S^0 + 2K_s \sqrt{\beta_2} \quad (599)$$

a) Ca exemplu clasic se poate considera solubilizarea $AgCl$ în exces de Cl^- . În soluție se găsesc specii solubile: Ag^+ , Cl^- , $AgCl(aq)$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$. Dacă $[Cl^-] < 0,1M$, ultimile două specii pot să fie neglijate în calcul. Considerând constantele de echilibru:



$$S = \frac{K_s}{[Cl^-]} + K_1 \cdot K_s + K_1 K_2 K_s \cdot [Cl^-]$$

iar cu valorile corespunzătoare ale constantelor

$$S = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} + 3,71 \cdot 10^{-7} + 3,45 \cdot 10^{-5} \cdot [Cl^-]$$

Pentru a calcula solubilitatea AgCl într-o soluție de:

a) $[Cl^-] = 10^{-3} M$; b) $[Cl^-] = 5 \cdot 10^{-2} M$

se procedează astfel:

$$a) S = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} + 3,71 \cdot 10^{-7} + (3,45 \cdot 10^{-5}) \cdot (10^{-3}) = 5,75 \cdot 10^{-7} M$$

$$b) S = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} + 3,71 \cdot 10^{-7} + (3,45 \cdot 10^{-5}) \cdot (5 \cdot 10^{-2}) = 2,1 \cdot 10^{-6} M$$

Este evident că mărirea concentrației Cl^- duce la o mărire a solubilității precipitatului comparativ ca solubilitatea lui în apă pură, când se obține:

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} M$$

Solubilitatea minimă a AgCl

Valoarea $[Cl^-]$ corespunzătoare solubilității minime a AgCl se calculează prin:

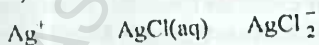
$$dS/d[Cl^-] = -\frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]^2} + 3,42 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{3,45 \cdot 10^{-5}}} = 2,3 \cdot 10^{-3} M$$

La această valoare a $[Cl^-]$ concentrația fiecărei specii solubile care conține argint care contribuie la solubilitate totală se obține prin:

$$S = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{2,3 \cdot 10^{-3}} + 3,71 \cdot 10^{-7} + 3,45 \cdot 10^{-5} \cdot 2,3 \cdot 10^{-3} =$$

$$0,73 \cdot 10^{-7} + 3,71 \cdot 10^{-7} + 0,79 \cdot 10^{-7} = 5,23 \cdot 10^{-7} M$$



Se constată că punctul minim al solubilității este dat de specia solubilă $AgCl(aq)$ și valorile date de Ag^+ și $AgCl_2^-$ sunt egale.

Diagrama logaritmică a concentrațiilor

Dacă se reprezintă grafic în abscisă $\log [Cl^-]$, iar în ordonată logaritmul concentrației speciilor care conțin argint se poate evalua solubilitatea AgCl la acea valoare a $[Cl^-]$, dar și speciile predominante la

echilibru. Pentru cazul simplificat al echilibrelor implicate în solubilizarea AgCl(s) .

$$\log [\text{Ag}^+] = \log K_s - \log [\text{Cl}^-]$$

$$\log [\text{AgCl(aq)}] = \log S^0 - \log K_1 K_s$$

$$\log [\text{AgCl}_2^-] = \log K_1 K_2 K_s + \log [\text{Cl}^-]$$

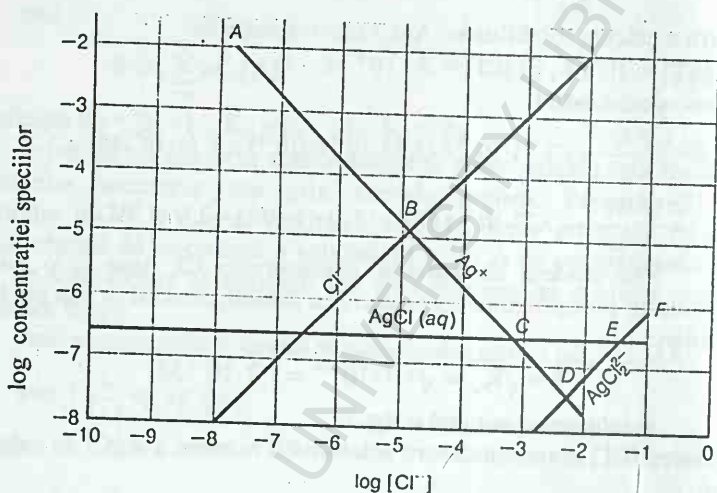
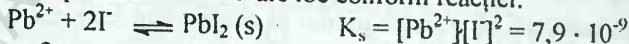


Fig. 78. Diagrama logaritmică pentru sistemul $\text{Cl}^- - \text{Ag}^+ - \text{AgCl(aq)} - \text{AgCl}_2^-$.

Linia AB arată un exces de Ag^+ , punctul B denotă AgCl(s) echilibrat cu apă pură, de-a lungul liniei BCD solubilitatea descreește deoarece $[\text{Ag}^+]$ descreește cu adăugarea Cl^- . În regiunea CDE AgCl(aq) este specia predominantă solubilă a Ag^+ . În punctul D solubilitatea AgCl atinge valoarea minimă. De-a lungul liniei DEF solubilitatea crește datorită formării AgCl_2^- iar pe direcția EF sunt predominante speciile AgCl_2^- .

b) Solubilizarea PbI_2 în prezența unui exces de I^- .

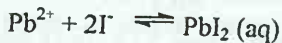
Precipitarea Pb^{2+} cu I^- are loc conform reacției:



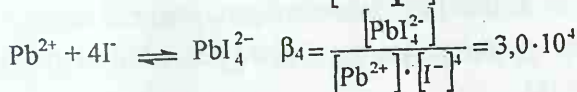
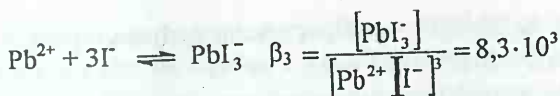
Pb^{2+} poate forma complecși cu I^- :



$$K_1 = \frac{[\text{PbI}^+]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]} = 1 \cdot 10^2$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{PbI}_2]}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2} = 1,4 \cdot 10^3$$



La concentrații mici de I^- solubilitatea Pb^{2+} este generată de solubilitatea $\text{PbI}_2(\text{s})$ iar la concentrații mari de I^- echilibrele care duc la formarea speciilor complexe sunt deplasate către dreapta, iar cantitatea de Pb^{2+} dizolvată în soluție crește (fig.79.)

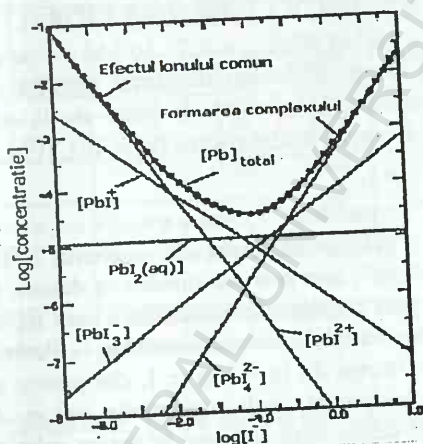


Fig. 79. Diagrama log C - log $[\text{I}^-]$ pentru sistemul PbI_2 în prezența de I^- .

Din diagrama logaritmică realizată pentru acest exemplu rezultă că în partea stângă a $[\text{Pb}^{2+}]$ total, minim este determinat de produsul de solubilitate a $\text{PbI}_2(\text{s})$. Pe măsură ce $[\text{I}^-]$ crește, $[\text{Pb}^{2+}]$ total descrește din cauza efectului ionului comun. La valori mari ale $[\text{I}^-]$, $\text{PbI}_2(\text{s})$ se redizolvă datorită reacției cu I^- și formarea de ioni complecși solubili.

De exemplu să se calculeze concentrația speciilor PbI^+ , $\text{PbI}_2(\text{aq})$, PbI_3^- și PbI_4^{2-} într-o soluție saturată cu $\text{PbI}_2(\text{s})$, care conține I^- dizolvat cu o concentrație de: (a) 0,001 M și (b) 1 M.

a) Din expresia K_s se calculează:

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_s / [\text{I}^-]^2 = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Concentrația speciilor care conțin plumb va fi:

$$[\text{PbI}^+] = K_1 [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-] = (10^{-3}) \cdot (7,9 \cdot 10^{-3}) (10^{-3}) = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_2(\text{aq})] = \beta_2 [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_3^-] = \beta_3 [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^3 = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = \beta_4 [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^4 = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

b) Pentru $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_3^-] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}^+] = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{PbI}_2(\text{aq})] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Concentrația totală a plumbului dizolvat se calculează astfel:

$$[\text{Pb}]_{\text{total}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}^+] + [\text{PbI}_2(\text{aq})] + [\text{PbI}_3^-] + [\text{PbI}_4^{2-}]$$

Când $[\text{I}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Pb}]_{\text{total}} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ din care 91 % este Pb^{2+} .

Pe măsură ce $[\text{I}^-]$ crește $[\text{Pb}]_{\text{total}}$ total descrește datorită influenței ionului comun. La o concentrație suficient de mare de I^- , se formează ionii complecși, $[\text{Pb}]_{\text{total}}$ crește. Astfel pentru $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$, $[\text{Pb}]_{\text{total}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ din care 76% este PbI_4^{2-} .

Calculul tabelar ("spreadsheet") pentru speciile cu plumb din soluție.

Apelând la programul Excel din pachetul Office 97 se poate realiza un "spreadsheet", care permite furnizarea datelor pentru realizarea fig. 80. Pentru aceasta constantele de echilibru sunt introduse în coloana A. Coloana B conține variabila independentă $\log \text{I}^-$. Pentru exemplificarea introducem numere întregi de la -3 la +1, dar pentru a obține o curbă continuă trebuie considerate mult mai multe valori. Calculul pentru conținutul celorlalte celule sunt indicate în partea inferioară a tabelului. De asemenea logaritmiile diverselor concentrații sunt calculate în jumătatea inferioară a tabelului.

- Dizolvarea hidroxizilor amfoteri cu exces de bază care duce la formarea hidroxocomplexilor solubili se poate interpreta cantitativ asemănător cazului precedent unde A se înlocuiește cu OH^- .

Pentru cazul simplificat când MOH formează numai $\text{M}(\text{OH})_2^-$:

$$S = [\text{M}] + [\text{MOH}] + [\text{M}(\text{OH})_2^-]$$

și solubilitatea va fi:

$$S = K_s \cdot (1/[\text{OH}^-] + \beta_1 + \beta_2 [\text{OH}^-]) = K_s K_w ([\text{H}^+] + \beta_1 + \beta_2/[\text{H}^+])$$

În mediu acid $[\text{H}^+]$ fiind mare, ultimul termen se neglijează, iar solubilitatea va crește liniar cu $[\text{H}^+]$. În mediu bazic $[\text{H}^+]$ fiind mică devine semnificativ ultimul termen, iar solubilizarea crește cu descreșterea $[\text{H}^+]$ (deci cu creșterea pH-ului).

Solubilitatea hidroxizilor amfoteri trece printr-un minim, care corespunde pH-ului de formare a hidroxidului normal, după care crește repede odată cu formarea complexilor hidroxo. Speciile M^{n+} și $M(OH)_{n+1}^{1-}$ sunt solubile, iar hidroxidul $M(OH)_n$ este sub formă de precipitat.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	$K_a =$	Log (I)	(I')	(Pb)	(PbI)	(PbI ₂)	(PbI ₃)	(PbI ₄)	Pb(total)
2	7.9E-09	-3	0.001	0.0079	0.00079	1.11E-5	6.56E-8	2.3E-10	0.00870
3	$K_1 =$	-2	0.01	7.9E-05	7.9E-05	1.11E-5	6.56E-7	2.37E-8	1.70E-4
4	100	-1	0.1	7.9E-07	7.9E-06	1.11E-5	6.56E-6	2.37E-6	2.87E-5
5	$B_2 =$	0	1	7.9E-09	7.9E-07	1.11E-5	6.56E-5	2.37E-4	3.14E-4
6	1400	1	10	7.9E-11	7.9E-11	1.11E-5	6.56E-4	0.023	0.0243
7	$B_3 =$								
8	8300			log(Pb)	log(PbI)	log(PbI ₂)	log(PbI ₃)	log(PbI ₄)	log(total)
9	$B_4 =$			-2.102	-3.102	-4.956	-7.183	9.625	-2.060
10	30000			-4.102	-4.102	-4.956	-6.183	-7.625	-3.770
11				-6.102	-5.102	-4.956	-5.183	-5.625	-4.542
12	Cell C2 = 10 ⁻⁴ B2			-8.102	-6.102	-4.956	-4.183	-3.625	-3.502
13	Cell D2 = SAS 2/C2 ^2			-10.102	-7.102	-4.956	-3.183	-1.625	-1.613
14	Cell E2 = SAS4 * I2 * C2								
15	Cell F2 = SAS6 * D2 * C2 ^2			Cell H2 = SAS 10 * D2 * C2 ^4				Cell I2 = log 10 (D2)	
16	Cell G2 = SAS8 * D2 * C2 ^3			Cell I2 = D2 + E2 + F2 + G2 + I2					

Fig. 80. "Spreadsheet" pentru calculul concentrațiilor speciilor plumbului în prezența iodurii.

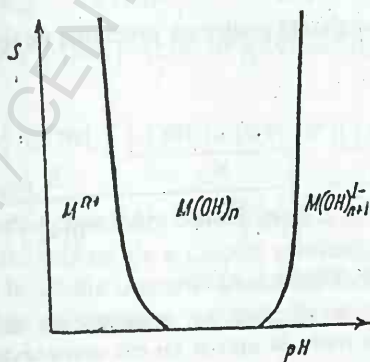
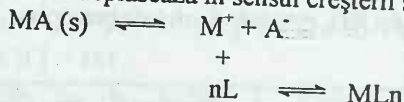


Fig. 81 Solubilitatea unui hidroxid amfoter în funcție de pH

11.7.2.2. Complexare cu ligand străin.

Dacă cationul unui precipitat este antrenat într-o reacție de complexare cu un ligand străin prezent în soluție, echilibrul de solubilitate se deplasează în sensul creșterii solubilității.



Precipitatul se dizolvă dacă

$$[\text{M}]_{\text{ML}_n} < [\text{M}]_{\text{MA}}$$

În prezența ligandului se formează complexii: ML , ML_2 ML_n cu constantele de formare succesive K_1 , K_2 K_n respectiv globale β_1 , β_2 β_n . Concentrația totală a speciilor care conțin M este :

$$C_M = [\text{M}] + [\text{ML}] + \dots + [\text{ML}_n]$$

$$\text{Ținând cont de } \alpha_0^{\text{II}} = \frac{[\text{M}]}{C_M}$$

și înlocuind $[\text{M}]$ în expresia produsului de solubilitate: $K_s = \alpha_0^{\text{II}} \cdot C_M \cdot [\text{A}]$ iar produsul de solubilitate condițional (în prezența ligandului L):

$$K_{sL} = C_M \cdot [\text{A}] = \frac{K_s}{\alpha_0^{\text{II}}} \quad (600)$$

$$\alpha_0^{\text{II}} = \frac{1}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + \dots + K_1 \dots K_n[\text{L}]^n} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{L}]^n} \quad (601)$$

Solubilitatea molară în prezența ligandului va fi:

$$S_L = \sqrt{K_{sL}} = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_0^{\text{II}}}} = \frac{S}{\sqrt{\alpha_0^{\text{II}}}} \quad (602)$$

Formula poate fi generalizată pentru un precipitat de tipul M_nA_m .

$$K_{sL} = \frac{K_s}{(\alpha_0^{\text{II}})^n} \quad (603)$$

$$S_L = \sqrt[n]{\frac{K_{sL}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[n]{\frac{K_{sL}}{(\alpha_0^{\text{II}})^n \cdot m^m \cdot n^n}} = \frac{S}{\sqrt[n]{(\alpha_0^{\text{II}})^n}} \quad (604)$$

Se întâlnește și notația $1/\alpha_0^{\text{II}} = \gamma_L$

Un precipitat se dizolvă pe această cale cu cât solubilitatea precipitatului este mai mare în apă și cu cât complexul format este mai stabil.

Calcululele pot fi de două tipuri:

- se cunoaște concentrația la echilibru a ligandului $[\text{L}]$.

De exemplu: Să se calculeze solubilitatea AgCl într-o soluție în care: $[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$, iar pentru complexii cu NH_3 : $\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$ și $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$.

$$S_{\text{NH}_3} = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_0^{\text{NH}_3}}} = \sqrt{K_s \cdot r_{\text{NH}_3}} = S \sqrt{r_{\text{NH}_3}}$$

$$r_{\text{NH}_3} = 1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 = 1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-2} + 1,7 \cdot 10^7 (5 \cdot 10^{-2})^2 = 42.605$$

$$S_{\text{NH}_3} = 1,3 \cdot 10^{-5} \sqrt{42.605} = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 206,4 = 268,33 \cdot 10^{-5}$$

Se intensifică solubilizarea ≈ 206 ori.

b) Se cunoaște cantitatea totală a ligandului adăugat care poate fi:

- mai mică decât cea necesară dizolvării complete a precipitatului;
- corespunzătoare dizolvării precipitatului;
- în exces față de precipitat (se neglijează concentrația de L antrenată în formarea complexilor).

Pentru acest din urmă caz să se calculeze solubilitatea AgBr în NH_3 0,2 mol/L și concentrația fiecărei specii din soluție care conține Ag. $K_s = 3,3 \cdot 10^{-13}$.

$$S_{\text{NH}_3} = S \sqrt{r_{\text{NH}_3}} \quad S = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-13}} = 5,74 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$r_{\text{NH}_3} = 1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,2 + 1,7 \cdot 10^7 \cdot (0,2)^2 = 1 + 0,418 \cdot 10^3 + 0,068 \cdot 10^7 = 1 + 418 + 680.000 = 680.419$$

$$S_{\text{NH}_3} = 5,74 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{680.419} = (5,74 \cdot 10^{-7}) \cdot (824,87) = 4734,78 \cdot 10^{-7} = 4,734 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

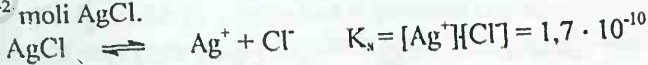
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Br}^-]} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{S_{\text{NH}_3}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{4,73 \cdot 10^{-4}} = 6,97 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] = K_1 [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3] = (2,09 \cdot 10^3) (6,97 \cdot 10^{-8}) (0,2) = 2,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

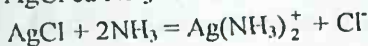
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = K_2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] \cdot [\text{NH}_3] = (0,81 \cdot 10^4) (2,91 \cdot 10^{-5}) (0,2) = 0,47 \cdot 10^{-1} = 0,047 \text{ mol/L}$$

Această ultimă specie contribuie cel mai mult la solubilizarea AgBr.

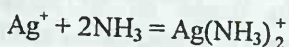
Uneori este necesar de a calcula cantitatea minimă a ligandului, pentru a menține în soluție o anumită cantitate de precipitat. De exemplu calculați cantitatea de amoniac necesară pentru a menține în soluție $3,5 \cdot 10^{-2}$ moli AgCl.



Reacția AgCl cu NH_3 este:



Constanta de stabilitate pentru formarea complexului ionului complex:



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{1,7 \cdot 10^7 \cdot [\text{Ag}^+]}}$$

La echilibru:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{3,5 \cdot 10^{-2}} = 0,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

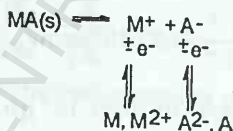
Concentrația Ag^+ implicat în formarea complexului va fi:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = C_{\text{AgCl}} - [\text{Ag}^+] = 3,5 \cdot 10^{-2} - 0,48 \cdot 10^{-8} \approx 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{3,5 \cdot 10^{-2}}{1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,48 \cdot 10^{-8}}} = \sqrt{4,28 \cdot 10^{-1}} = \sqrt{0,428} = 0,65 \text{ mol/L}$$

11.7.3. ECHILIBRE REDOX COMPETITIVE

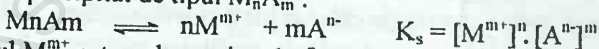
O reacție redox competitivă poate antrena fie cationul sau anionul precipitatului conducând la solubilizarea acestuia:



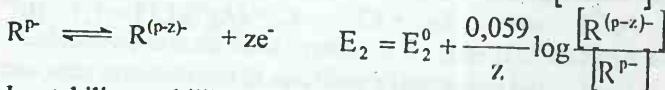
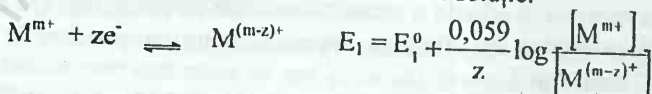
Condiția dizolvării este:

$$[\text{M}]_{\text{redox}} < [\text{M}]_{\text{precipitat}} \quad \text{sau} \quad [\text{A}]_{\text{redox}} < [\text{A}]_{\text{precipitat}}$$

Pentru un precipitat de tipul M_nA_m :



a) Ionul M^{m+} este redus cu ionul R^{p-} existent în soluție:



La stabilirea echilibrului:

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{z} \log \frac{[R^{(p-z)-}] \cdot [M^{(m-z)+}]}{[R^{p-}] \cdot [M^{m+}]}$$

Bilanțul speciilor care conțin M:

$$[M^{m+}] = [M^{m+}] + [M^{(m-z)+}]$$

$$\frac{[R^{(p-z)-}] \cdot [M^{(m-z)+}]}{[R^{p-}] \cdot [M^{m+}]} = 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}}$$

$$M^{(m-z)+} = 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[M^{m+}][R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]}$$

$$[M^{m+}]_i = [M^{m+}] \cdot \left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]} \right)$$

Se înlocuiește în produsul de solubilitate:

$$K_s = \frac{[M^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{\left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]} \right)^n} \quad (605)$$

$$S = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]} \right)^m} \quad (606)$$

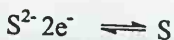
- b) Ionul A^{n-} intră în reacție cu oxidantul O^{s+} (cu potențial normal E_2^0).
Printr-un calcul analog cu cel de mai sus se stabilește o relație de tipul:

$$S = {}^{m+n}\sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \left(1 + 10^{\frac{z(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}} \cdot \frac{[O^{s+}]}{[O^{(s-z)+}]} \right)^m} \quad (607)$$

Din relațiile obținute se observă dependența solubilității precipitatelor:

- de concentrația reducătorului sau oxidantului care reacționează;
- de numărul electronilor ce se transferă în procesul redox;
- de diferența dintre potențialele standard celor două cupluri care intră în reacția redox.

Ionul S^{2-} se oxidenază trecând în sulf conform reacției:



Sistemul are un potențial redox normal $E^0 = -0,51V$ deci este reducător. Deoarece potențialul redox al întregului sistem depinde de raportul oxidant/reducător, este evident că sulfurile mai greu solubile vor avea un potențial mai ridicat (spre valori mai pozitive) și deci vor fi mai rezistente la agenți oxidanți. Cu cât sulfura este mai greu solubilă, cu atât agentul oxidant necesar pentru solubilizare va trebui să fie mai puternic. Astfel de exemplu FeS ($K_s = 6,3 \cdot 10^{-18}$) se oxidează în aer, se dizolvă în acid clorhidric; CuS ($K_s = 6,3 \cdot 10^{-36}$) se dizolvă în acid azotic concentrat la cald; iar HgS ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-52}$) poate fi dizolvată numai în apă regală.

Reacțiile de disproporționare duc la creșterea numărului de specii din sisteme și implicit la modificarea solubilității.

12. TITRIMETRIA PRIN REACȚII DE PRECIPITARE

Reacțiile de precipitare utilizate în titrimetrie trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

- între titrant și titrat trebuie să existe o relație stoechiometrică care să conducă la formarea unui precipitat bine definit, de compoziție cunoscută;
- solubilitatea precipitatului să fie cât mai mică, practic utilizându-se cele care au $S < 10^{-4}$ mol/L;
- precipitatele formate să nu prezinte o adsorbție prea mare;
- reacția de precipitare să aibă loc cu viteză mare;
- să existe un indicator adecvat, pentru punerea în evidență a punctului de echivalență.

Alegerea titrantului adecvat funcție de specia determinată.

Pe baza relației de ordinul general (256) condiția de transformare practic cantitativă (99,9%) a speciei care se titrează devine:

$$pK_s \geq 6 \quad (608)$$

Aceasta rezultă din particularitatea titrimetriei prin reacții de precipitare și anume produsul de reacție este insolubil, (un precipitat), iar K_s constanta sa caracteristică are rolul esențial în alegerea titrantului.

Dacă vom considera cazul simplu al unui precipitat de tip MA acesta are o solubilitate dată, care nu depinde de concentrația speciei analizate M^+ , dar care hotărăște concentrația acestei specii la echilibru. Pentru condiția (608) solubilitatea precipitatului MA va fi:

$$S = [M] \text{ echiv.} = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (609)$$

La această solubilitate pentru o transformare cantitativă de 99,9% înseamnă că este necesară o concentrație inițială a soluției de 1 mol/L, care rezultă din raționamentul:

C mol/L (inițial) 10^{-3} mol/L (rămas în soluție)
 100 mol/L 10^{-1} mol/L
 $C = 1$ mol/L

Condiția de alegere a reactivului titrant rezultă în mod teoretic pe baza relației generale (608) nu este suficientă, deoarece în mod curent se lucrează cu soluții mai diluate ($10^{-1} - 10^{-2}$ M). Ținând cont de concentrația inițială a reactivului titrant de exemplu 10^{-1} M rezultă:

100% 0,1 mol/L
 10^{-2} x
 $x = 10^{-5}$ mol/L

10^{-5} mol/L este solubilitatea precipitatului la echivalență, conform condiției suplimentare impuse asupra concentrației inițiale a titrantului $C = 10^{-2}$ mol/L, iar $K_s = 10^{-10}$ încât:

$$p K_s \geq 10 \quad (610)$$

Pentru un titrant având $C = 10^{-1}$ mol/L prin raționamentul similar se ajunge la:

$$p K_s \geq 8 \quad (611)$$

Pentru un precipitat de alt tip se deduce în mod asemănător condiția de alegere a titrantului pe baza corelației dintre solubilitate și produsul de solubilitate pentru un precipitat de tipul $M_n A_m$ (cap. 11.3.).

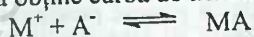
Deși există numeroase reacții de precipitare, în titrimetrie numărul metodelor titrimetrice care recurg la dozări bazate astfel de reacție este relativ restrâns, tocmai datorită dificultății ridicate de ultima condiție impusă.

Curbele de titrare cele mai simple se referă la precipitate de tipul MA, dar se pot generaliza pentru precipitatele de tip $M_n A_m$ pe baza relațiilor existente între solubilitate și produsul de solubilitate pentru acești compuși greu solubili.

12.1. TITRAREA CATIONILOR CU ANIONI.

12.1.1. REACȚII DE TITRARE CĂRE CONDUC LA FORMAREA PRECIPITATELOR DE TIP MA.

Pentru a obține curba de titrare în cazul titrării:



trebuie să se calculeze $pM = -\log [M^+]$ în diferite etape ale titrării, care se reprezintă grafic funcție de volumul, sau procent de titrant adăugat.

Se consideră notațiile: V_0 – volumul de soluție de titrat, cu concentrația C_M ; V_1 – volumul de titrant adăugat, cu concentrația C_A , iar K_s este produsul de solubilitate pentru precipitatul MA format.

a) Înainte de a începe titrarea în soluție se găsește cationul M^+ , care provine dintr-un electrolit tare (total disociat) și anume o sare cu concentrația inițială C_s .

$$pM = -\log C_{M^+} = -\log C_s$$

b) Până la punctul de echivalență are loc reacția de precipitare menționată, cu formarea precipitatului MA , iar concentrația ionilor M^+ scade pe parcursul titrării. Dacă se neglijează $[M^+]$ provenit din disocierea precipitatului atunci:

$$[M^+] = [M^+]_{r.n.} = a$$

$$pM = -\log [M^+]_{r.n.} = -\log a$$

$$a = [M^+]_{r.n.} = \frac{C_{M^+} \cdot V_0 - C_{A^-} \cdot V_1}{V_0 + V_1} \quad (612)$$

$$\text{sau ținând cont de } X = \frac{C_{A^-} \cdot V_1}{C_{M^+} \cdot V_0} \cdot 100$$

$$a = [M^+]_{r.n.} = C_{M^+} \cdot \frac{100 - X}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (613)$$

c) Foarte aproape înainte de punctul de echivalență, mai ales pentru precipitatele cu solubilitate mare nu se pot neglija ionii de M^+ proveniți din disocierea precipitatului:

$$[M^+]_{\text{total}} = [M^+]_{r.n.} + [M^+]_{MA} = a + x$$

unde x reprezintă $[M^+]$ provenit din disocierea precipitatului. Ținând cont de faptul că:

$$[M^+]_{MA} = [A^-]_{MA} = x$$

$$K_s = [M^+] [A^-] = (a + x) x = ax + x^2$$

$$x^2 + ax - K_s = 0$$

$$x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + K_s}$$

După aflarea valorii lui x :

$$[M^+]_{\text{total}} = a + x$$

$$pM = -\log [M^+]_{\text{total}} = -\log (a + x) \quad (614)$$

d) La punctul de echivalență în soluție se găsește precipitatul MA reacția de precipitare având loc integral. $[M^+]$ se calculează din produsul de solubilitate K_s .

$$[M^+] = [A^-] = S = \sqrt{K_s} \quad (615)$$

$$pM = \frac{1}{2} p K_s$$

e) Foarte aproape după punctul de echivalență există un mic exces de ioni A^- (b), dar mai ales dacă precipitatul are o solubilitate mare trebuie să se

ia în considerare $[A^-]$ proveniți din disocierea precipitatului MA, notați cu y .

$$[A^-]_{\text{total}} = [A^-]_{\text{exces}} + [A^-]_{MA} = b + y$$

dar $[A^-]_{MA} = [M^+]_{MA} = y$

$$b = [A^-]_{\text{exces}} = \frac{C_{A^-} \cdot V_1 - C_{M^+} \cdot V_0}{V_0 + V_1} \quad (616)$$

sau ținând cont de X.

$$b = [A^-]_{\text{exces}} = C_{MA} \cdot \frac{X - 100}{100} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_1} \quad (617)$$

$$K_s = y \cdot (b + y)$$

$$y^2 + by - K_s = 0$$

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + K_s}$$

$$[A^-]_{\text{total}} = b + y$$

$$[M^+] = \frac{K_s}{[A^-]_{\text{total}}} = \frac{K_s}{b + y} \quad (618)$$

f) Departe de punctul de echivalență

$$[M^+] = \frac{K_s}{[A^-]_{\text{exces}}} = \frac{K_s}{b} \quad (619)$$

Excesul de A^- este mare și se poate neglija b care provine din disocierea precipitatului.

Pentru exemplificare se consideră 100 ml soluție $AgNO_3$ cu $C = 0,1$ M titrat cu (adăugat în diferite %) $NaCl$ cu $C = 0,1$ M.; iar $K_s = 1,7 \cdot 10^{-10}$

a) $[Ag^+] = C_{AgNO_3} = 0,1$, $pAg = 1$;

b) 10%; $[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{90}{110} = 8,18 \cdot 10^{-2}$; $pAg = -\log 8,18 \cdot 10^{-2} = 1,09$

c) 50%; $[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{50}{150} = 3,3 \cdot 10^{-2}$ $pAg = -\log 3,3 \cdot 10^{-2} = 1,48$

d) 99%; $[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{1}{199} = 5,02 \cdot 10^{-4}$ $pAg = -\log 5,02 \cdot 10^{-4} = 3,3$

e) 99,9% $[Ag^+]_{\text{total}} = 5 \cdot 10^{-5} + 0,34 \cdot 10^{-5} = 5,34 \cdot 10^{-5}$;

$$pAg = -\log 5,34 \cdot 10^{-5} = 4,27$$

f) 100% $[Ag^+] = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$, $pAg = -\log 1,3 \cdot 10^{-5} = 4,88$

h) 100,1%; $b = [Cl^-]_{\text{exces}} = 0,1 \cdot \frac{0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}$; $y = [Cl^-]_{AgCl} = 0,34 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = b + y = 5 \cdot 10^{-5} + 0,34 \cdot 10^{-5} = 5,34 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{total}}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{5,34 \cdot 10^{-5}} = 3,1 \cdot 10^{-6}; \text{pAg} = -\log 3,1 \cdot 10^{-6} = 5,51$$

$$\text{g) } 101\%; [\text{Cl}^-]_{\text{in exces}} = 10^{-1} \frac{1}{201} = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{exces}}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^{-8}; \text{pAg} = -\log 3,4 \cdot 10^{-8} = 7,47$$

În tabelul 61 sunt prezentate datele corespunzătoare diferitelor etape ale titrării AgNO_3 cu NaCl de diferite concentrații care sunt ilustrate în fig.82.

Domeniul cel mai important pentru aprecierea și compararea exactității unei titrări este ΔpM în jurul punctului de echivalență pentru o eroare de $\pm 1\%$ sau de $\pm 0,1\%$ și care este evidențiat în tab.61

Tabelul 61. Valorile pAg pentru diferite etape ale titrării AgNO_3 cu soluție de KCl .

Cl ⁻ adăugat %	Concentrația soluției de AgNO_3		
	1M	10^{-1}M	10^{-2}M
	pAg	pAg	pAg
0	0	1	2
10	0,09	1,09	2,09
0,48		1,48	2,48
90	1,28	2,28	3,28
99	2,30	3,30	4,27
99,9	3,30	4,27	4,80
100	4,88	4,88	4,88
100,1	6,47	5,49	4,97
101	7,47	6,47	5,38
110	8,45	7,47	6,44

Tab. 62. ΔpAg pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0,1\%$ la titrarea AgNO_3 cu o halogenură de diferite concentrații

Concentrația AgNO_3	Cl^-		Br^-		I^-	
	$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$	$\pm 1\%$	$\pm 0,1\%$
1M	5,17	3,17	7,88	5,88	11,47	9,47
10^{-1}M	3,17	1,22	5,78	3,78	9,47	7,47
10^{-2}M	1,11	0,17	3,88	1,9	7,47	5,47

Se observă (tab.62) că pe măsură ce concentrația AgNO_3 scade, ΔpAg în jurul punctului de echivalență este mai mic, ceea ce înseamnă o titrare mai puțin exactă și acest fapt se constată și pentru $\pm 0,1\%$ comparativ cu $\pm 1\%$.

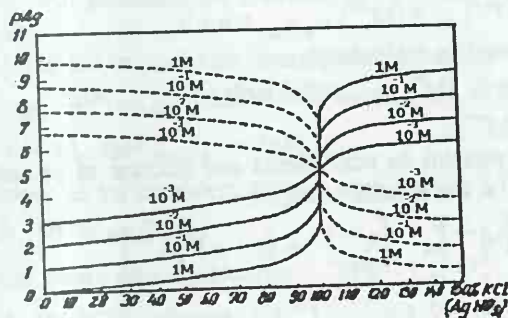


Fig. 82. Curba de titrare a Ag^+ cu Cl^- (linia continuă); curba de titrare a Cl^- cu Ag^+ (linia punctată).

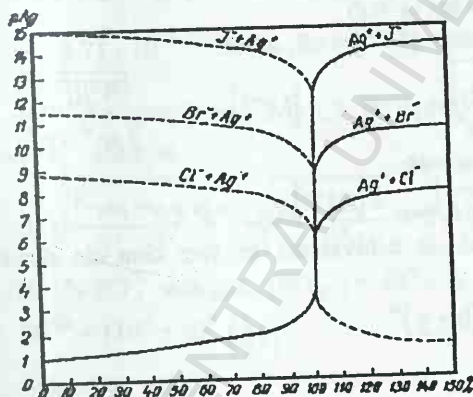
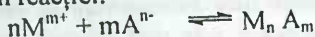


Fig. 83. Curbele de titrare ale Ag^+ cu Cl^- , Br^- , I^- , și invers.

Dacă ionii de Ag^+ se titrează cu diverse halogenuri Cl^- , Br^- , I^- (fig. 83) se constată că $\Delta p\text{Ag}$ este cu atât mai mare în jurul punctului de echivalență, cu cât precipitatul format este mai insolubil și de asemenea este dependent de precizia aleasă ($K_s(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_s(\text{AgBr}) = 3,3 \cdot 10^{-13}$; $K_s(\text{AgI}) = 8,5 \cdot 10^{-17}$).

12.1.2. REACȚII DE TITRARE CARE CONDUC LA FORMAREA PRECIPITATELOR DE TIP $M_n A_m$

Pentru cazul general al titrării unui cation M^{m+} cu un anion A^{n-} , conform reacției:



-Până la punctul de echivalență

$$[M^{m+}]_{\text{tot}} = [M^{m+}]_{r.n.} + [M^{m+}]_{M_n A_m} = a + x$$

-Mult înainte de punctul de echivalență:

$$[M^{m+}]_{M_n A_m} \ll [M^{m+}]_{r.n.}, \text{ astfel încât}$$

$$pM = -\log [M^{m+}]_{r.n.}$$

-Foarte aproape de punctul de echivalență este necesar să se considere relația: $[M^{m+}] = a + x$, astfel încât se obține:

$$K_{s(M_n A_m)} = [M^{m+}]_{\text{tot}}^n \cdot [A^{n-}]^m = (a + x)^n [A^{n-}]^m$$

și deoarece:

$$[A^{n-}]_{(M_n A_m)} = \frac{m}{n} [M^{m+}]_{(M_n A_m)} = \frac{m}{n} x; \quad K_{s(M_n A_m)} = (a + x)^n \cdot \left(\frac{m}{n} x\right)^m$$

ecuație de ordinul $m + n$, care se poate rezolva prin aproximații succesive (se iau diferite valori pentru x până la satisfacerea egalității).

În final: $pM = -\log(a + x)$

- La punctul de echivalență: $[M^{m+}] = nS$, adică:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{m^m \cdot n^n}} \quad \text{și} \quad [M^{n+}] = n \sqrt[m+n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{m^m \cdot n^n}}$$

- După punctul de echivalență:

$$[A^{m-}]_{\text{total}} = [A^{m-}]_{\text{exces}} + [A^{m-}]_{M_n A_m} = b + y$$

- Imediat după punctul de echivalență se ține cont de disociere a precipitatului

$$K_{s(M_n A_m)} = y^n (b + y)^m$$

și deoarece:

$$[M^{n+}]_{(M_n A_m)} = \frac{n}{m} \cdot [A^{m-}]_{(M_n A_m)} = \frac{n}{m} \cdot y; \quad K_{s(M_n A_m)} = (b + y)^m \cdot \left(\frac{n}{m} \cdot y\right)^n$$

ecuație de ordinul $m + n$, care se rezolvă de asemenea prin aproximații succesive. Rezultă:

$$[M^{m+}] = \frac{n}{m} \cdot y \quad \text{și} \quad pM = -\log \frac{n}{m} \cdot y$$

Departă după punctul de echivalență când $[A^{n-}]_{M_n A_m} \ll [A^{n-}]_{\text{exces}}$, M^{n+} se poate calcula din produse de solubilitate:

$$K_{s(M_n A_m)} = [M^{m+}]^n [A^{n-}]_{\text{exces}}^m; \quad [M^{m+}] = \sqrt[n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{[A^{n-}]^m}} = \sqrt[n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{a^m}}$$

Cu cât soluția titrantului este mai concentrată și cu cât solubilitatea precipitatului care se formează este mai scăzută, cu atât

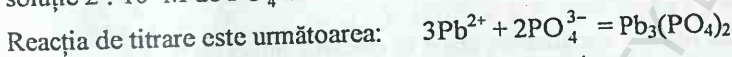
ΔpM din jurul punctului de echivalență va fi mai mare, deci și titrarea mai precisă.

Dacă $n \neq m$ curba de titrare este nesimetrică:

$$\Delta pM_{(100+c)\%} \neq \Delta pM_{(100-c)\%} \text{ când: } n > m, \Delta pM_{(100+c)\%} < \Delta pM_{(100-c)\%}$$

$$n < m, \Delta pM_{(100+c)\%} > \Delta pM_{(100-c)\%}$$

De exemplu se va considera titrarea unei soluții $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ de Pb^{2+} cu o soluție $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ de PO_4^{3-} .



Pentru 99,9% PO_4^{3-} adăugat, $[Pb^{2+}]_{\text{nelitrat}} = 1,5 \cdot 10^{-4} = a$

$$K_{s, Pb_3(PO_4)_2} = (a+x)^3 \cdot \left(\frac{2}{3}x\right)^2$$

$$\text{respectiv: } 1,1 \cdot 10^{-33} = (1,5 \cdot 10^{-4} + x)^3 \cdot \left(\frac{2}{3}x\right)^2$$

$$\text{de unde: } x = 2,71 \cdot 10^{-11}$$

Prin urmare:

$$[Pb^{2+}]_{\text{total}} = 1,5 \cdot 10^{-4} + 2,71 \cdot 10^{-11} \approx 1,5 \cdot 10^{-4}; pPb = 3,82$$

La 100% PO_4^{3-} adăugat,

$$[Pb^{2+}] = 3 \cdot \sqrt[5]{\frac{K_{sPb_3(PO_4)_2}}{2^2 \cdot 3^3}} = 3 \cdot \sqrt[5]{\frac{1,1 \cdot 10^{-33}}{10^8}} = 3 \cdot 10^{-7}; pPb = 6,52$$

Pentru 100,1% PO_4^{3-} adăugat, $[PO_4^{3-}] = 10^{-4} = b$

$$\text{iar: } 1,1 \cdot 10^{-33} = (10^{-4} + y)^2 \cdot \left(\frac{3}{2}y\right)^3$$

$$\text{De unde: } y = 3,19 \cdot 10^{-9}$$

$$[Pb^{2+}]_{\text{total}} = \frac{3}{2} \cdot 3,19 \cdot 10^{-9} = 4,79 \cdot 10^{-9}; pPb = 8,32, \text{ deci:}$$

$$pPb_{100\%} - pPb_{99,9\%} = 2,70 \text{ și } pPb_{100,1\%} - pPb_{100\%} = 1,80$$

$$\text{Deoarece: } n > m (3 > 2), \Delta pPb_{(100+c)\%} < \Delta pPb_{(100-c)\%}$$

12.2. TITRAREA ANIONILOR CU CATIONI

Și în acest caz se poate discuta reacția de titrare care conduce la precipitate de tip MA sau M_nA_m . Pentru calculul curbei de titrare se calculează pM pentru diferite momente ale titrării și se va proceda în mod identic titrării inverse prezentate în cap. 12.1.1. și 12.1.2.

Pentru cazul simplu al titrării halogenurilor cu azotat de argint corespund curbele punctate din fig.83.

12.3. TITRAREA AMESTECURILOR DE HALOGENURI CU AZOTAT DE ARGINT

Dacă un amestec de clorură, bromură și iodură se titrează cu AgNO_3 mai întâi va precipita iodura de argint, apoi bromura de argint și la urmă clorura de argint conform solubilității lor.

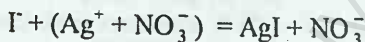
Pentru a calcula curba de titrare a unui amestec de halogenuri solubile să presupunem: $C_{\text{KI}} = C_{\text{KBr}} = C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$ și $C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ M}$. Produsele de solubilitate sunt: $K_{s(\text{AgI})} = 8,5 \cdot 10^{-17}$; $K_{s(\text{AgBr})} = 3,3 \cdot 10^{-13}$; $K_{s(\text{AgCl})} = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

Se disting următoarele etape în calculul curbei de titrare:

a) Prin titrare cu AgNO_3 a amestecului, AgI va precipita prima când $[\text{I}^-] [\text{Ag}^+]_1 \geq K_{s(\text{AgI})}$ sau când:

$$[\text{Ag}^+]_1 \geq \frac{K_{s(\text{AgI})}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{0,1} \geq 8,5 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L.}$$

Reacția de titrare care are loc este:



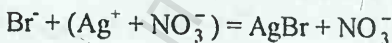
b) La primul punct de echivalență (100% AgNO_3 adăugat):

$$[\text{Ag}^+]_2 = \sqrt{K_{s(\text{AgI})}} = \sqrt{8,5 \cdot 10^{-17}} = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

c) Bromură de argint va precipita atunci când:

$$[\text{Ag}^+]_3 \geq \frac{K_{s(\text{AgBr})}}{[\text{Br}^-]} \geq \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-2}} \geq 6,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$$

Reacția de titrare care are loc este:



Deoarece $[\text{Ag}^+]_3 < [\text{Ag}^+]_2$ înseamnă că AgBr începe să precipite înainte de a se fi terminat titrarea iodurii. Calculul concentrației iodurii existente în soluție, când începe precipitarea bromurii de argint se poate face astfel:

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{s(\text{AgI})}}{[\text{Ag}^+]_3} = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{6,6 \cdot 10^{-12}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Rezultă că o cantitate mică de iodură a rămas netitrată $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, ceea ce permite de a calcula eroarea de titrare în volumul de soluție dublat.

$$100\% \dots\dots\dots 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L I}^-$$

$$\text{ET}(-) \dots\dots\dots 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L I}^-$$

$$\text{ET}(-)\% = \frac{1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{5 \cdot 10^{-2}} = -0,025\%$$

Deci iodura se titrează în proporție de 99,97% când începe titrarea bromurii, iar raportul concentrației celor doi anioni prezenți în soluție este:

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{K_{s(\text{AgBr})}}{K_{s(\text{AgI})}} \approx 4000$$

d) AgBr va precipita până la al doilea punct de echivalență (200% AgNO_3 adăugat) când:

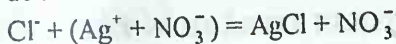
$$[\text{Ag}^+]_4 = \sqrt{K_{s(\text{AgBr})}} = \sqrt{3,3 \cdot 10^{-13}} = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

e) În continuare se titrează anionul clorură, pentru care corespunde o concentrație a ionilor de argint:

$$[\text{Ag}^+]_5 \geq \frac{K_{s(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{3,33 \cdot 10^{-2}} \geq 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$[\text{Cl}^-]$ devine $3,33 \cdot 10^{-2}$ deoarece volumul soluției s-a triplat.

Reacția de titrare care are loc este:



Se observă că $[\text{Ag}^+]_5 < [\text{Ag}^+]_4$ ceea ce înseamnă că AgCl începe să precipite înainte ca precipitarea AgBr să fie terminată. Se poate calcula $[\text{Br}^-]$ rămasă în soluție:

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{s(\text{AgBr})}}{K_{s(\text{AgCl})}} [\text{Cl}^-] = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{1,7 \cdot 10^{-10}} \cdot 3,33 \cdot 10^{-2} = 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

iar eroarea de titrare corespunzătoare Br^- este:

$$100\% \dots\dots\dots 10^{-1}/3 \text{ mol/L}$$

$$\text{E.T.} \dots\dots\dots 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{E.T.} = \frac{6,47 \cdot 10^{-5} \cdot 3}{10^{-1}} = -0,19\%$$

Raportul concentrației celor doi anioni este:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Br}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{3,3 \cdot 10^{-13}} \approx 500$$

ceea ce înseamnă că în soluție bromura rămasă netitrată este într-o cantitate de 500 ori mai mică, decât clorura ce urmează a fi dozată.

f) La al treilea punct de echivalență (300% AgNO_3 adăugat)

$$[\text{Ag}^+]_6 = \sqrt{K_{s(\text{AgCl})}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

g) După al treilea punct de echivalență există un exces de AgNO_3 .

Curba de titrare a amestecului de halogenuri cu AgNO_3 este ilustrată de fig.84.

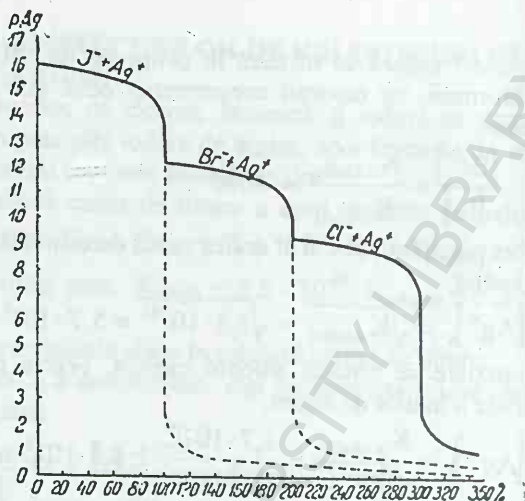


Fig. 84. Curba de titrare a amestecului de Cl^- , Br^- și I^- cu AgNO_3

12.4. INDICAREA SFĂRȘITULUI TITRĂRII ÎN TITRIMETRIA PRIN PRECIPITARE

Se pot întrebuița următoarele tipuri de indicatori:

- indicatori reactivi ai ionilor participanți la reacția de titrare;
- indicatori redox;
- indicatori de adsorbție;
- indicatori redox-adsorbție.

12.4.1. INDICATORI REACTIVI AI IONILOR

Există două tipuri de indicatori reactivi ai ionilor externi și interni.

12.4.1.1. Indicatorii externi – se utilizează sub forma câtorva picături, care se pun pe o placă de porțelan cu godeuri, sau pe hârtie de filtru, peste care pe parcursul titrării se adaugă câte o picătură din soluția care se titrează pentru a sesiza sfârșitul titrării. Indicatorul poate fi reactiv pentru ionul care se dozează și în acest caz nu se va mai obține reacția pozitivă după punctul de echivalență, sau este reactiv pentru titrant, iar reacția se va produce după ce reacția de titrare a avut loc. În astfel de determinări se impune o sensibilitate mare a reactivilor de culoare.

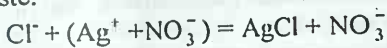
De exemplu titrarea Pb^{2+} cu molibdat utilizează taninul ca indicator extern, care dă reacție cu molibdatul și de aceea după punctul de echivalență apare culoarea galbenă.

12.4.1.2. Indicatori interni – se adaugă în soluția de analizat și pot fi de asemenea reactivi pentru titrat sau titrant, cu care formează precipitate

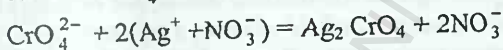
colorate, sau combinații colorate solubile. Reactivii care formează cu cationii metalelor compuși colorați solubili se numesc indicatori metalocromici. Apariția compusului colorat trebuie să se producă cât mai aproape de punctul de echivalență, pentru ca eroarea de titrare să fie cât mai mică.

Când se formează un precipitat colorat între indicator și ionul cu care se titrează solubilitatea acestui precipitat trebuie să fie mai mare decât a precipitatului format între titrant și titrat. De fapt este o precipitare fracționată a doi ioni cu un reactiv comun de precipitare, cele două precipitate având solubilități diferite. Un astfel de exemplu îl constituie titrarea clorurilor cu azotat de argint prin metoda directă.

Metoda directă (metoda Mohr) constă în titrarea clorurilor cu o soluție de azotat de argint și se folosește ca indicator K_2CrO_4 . Reacția de titrare este:

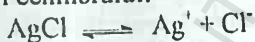


Reacția pentru indicarea sfârșitului titrării este aceea a excesului de $AgNO_3$ cu ionii CrO_4^{2-} .



Se formează cromatul de argint roșu cărămiziu care trebuie să apară cât mai aproape de punctul de echivalență și pentru aceasta se poate face un calcul al cantității de cromat care trebuie să se adauge. Se consideră: $K_{s(AgCl)} = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{s(Ag_2CrO_4)} = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

La punctul de echivalență în soluție există $AgCl$ care disociază conform echilibrului:



iar $[Ag^+] = [Cl^-]$, încât:

$$K_{s(AgCl)} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2$$

Deci la punctul de echivalență:

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{s(AgCl)}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}$$

Pentru ca să se formeze precipitatul de Ag_2CrO_4 la punctul de echivalență se introduce $[Ag^+]$ din soluție în acest moment, în formula produsului său de solubilitate și se află concentrația CrO_4^{2-} corespunzătoare. Știind că:

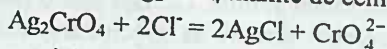
$$K_{s(Ag_2CrO_4)} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s(Ag_2CrO_4)}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{1,7 \cdot 10^{-10}} = 6,47 \cdot 10^{-3} \text{ ion g/L}$$

Dacă ținem cont de faptul că la echivalență volumul soluției este de 100 ml iar $M_{K_2CrO_4} = 194$ rezultă că în grame cantitatea de cromat de potasiu necesară este:

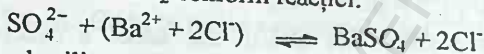
$$g_{K_2CrO_4} = \frac{6,47 \cdot 10^{-3} \cdot 194 \cdot 100}{1000} = 0,125g$$

Dacă se folosește K_2CrO_4 soluție 5% ar însemna 2,5 ml indicator. Se constată formarea Ag_2CrO_4 înainte de echivalență, dar prin agitare:



Viteza reacției scade mult în apropierea punctului de echivalență. Când concentrația Cl^- este foarte mică, agitarea trebuie să fie energică 5-7 secunde, deoarece ionii Cl^- pot fi adsorbiți pe suprafața precipitatului de $AgCl$. De aceea se utilizează numai 2 ml soluție K_2CrO_4 5%.

În cazul determinării sulfatului prin titrarea cu o soluție standardizată de $BaCl_2$ conform reacției:



indicatorul utilizat este rodizonatul de sodiu care formează un precipitat roșu cu excesul de Ba^{2+} :



Este posibilă și titrarea inversă, adică a excesului de $BaCl_2$ cu soluție standard de SO_4^{2-} , care va transforma precipitatul roșu de rodizonat de bariu la rodizonat incolor.

Indicatorii care formează cu excesul de titrant complecși colorați solubili de exemplu: Fe^{3+} cu SCN^- de culoare roșie, difenilcarbazona cu Ag^+ colorație violetă, se aleg ținând cont de sensibilitatea reacției de culoare și de concentrație, încât apariția (sau dispariția) culorii să aibă loc cât mai aproape de punctul de echivalență.

Metoda Volhard se bazează pe formarea ionului complex colorat $FeSCN^{2+}$ care poate fi întrebuințat pentru ionul tiocianat SCN^- . Reacția de titrare este:

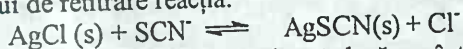


Când Fe^{3+} este prezent în soluție se produce următoarea reacție la punctul final:



Punctul final se observă prin culoarea roșie a ionului complex $FeSCN^{2+}$.

Titrarea Volhard poate fi utilizată pentru determinarea Ag^+ prin titrare cu SCN^- . De asemenea se poate determina Br^- și I^- prin adăugarea unui exces dintr-o soluție standardizată de Ag^+ și retitrarea excesului cu soluție standard de SCN^- . Determinarea Cl^- prin acest procedeu este dificilă deoarece AgCl este mult mai solubilă decât AgSCN ($K_{s\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$; $K_{s\text{AgSCN}} = 1,2 \cdot 10^{-12}$) și se poate produce în apropierea punctului de retitrare reacția:



- Eroarea poate fi eliminată dacă se întrebuițează concentrații mari de Fe^{3+} (0,2M), astfel încât FeSCN^{2+} să se formeze înainte ca un exces semnificativ de SCN^- să se adauge.

- O altă cale este aceea de a filtra AgCl formată iar filtratul se titrează cu SCN^- .

- Cea mai rapidă modalitate de a corecta această eroare este adăugarea nitrobenzenului, care este nemiscibil cu apa, acoperă particulele de AgCl pentru a preveni redizolvarea lor. Sunt suficienți câțiva mililitri de nitrobenzen, și o agitare energică înainte de retitrare pentru a asigura acoperirea particulelor de AgCl cu solvent.

În titrarea prin metoda Volhard concentrația Fe^{3+} poate varia de la 0,002 la 1,6 M. Pentru a fi vizual detectabil FeSCN^{2+} trebuie să depășească concentrația $6,5 \cdot 10^{-6}\text{M}$.

Presupunând că $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01\text{ M}$ la punctul final (concentrația Fe^{3+} uzual întrebuițată) care va fi valoarea $[\text{SCN}^-]$, înainte ca ionul complex roșu FeSCN^{2+} să fie observat?

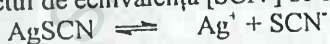
Constanta de formare pentru FeSCN^{2+} este:

$$K_f = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 1,4 \cdot 10^2$$

Dacă FeSCN^{2+} are o concentrație de $6,5 \cdot 10^{-6}\text{M}$, într-o soluție 0,01M în Fe^{3+} , valoarea lui $[\text{SCN}^-]$ se calculează astfel:

$$[\text{SCN}^-] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]K_f} = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{0,01 \cdot 1,4 \cdot 10^2} = 4,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

La punctul de echivalență $[\text{SCN}^-]$ se obține din:



$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] = \sqrt{K_{s(\text{AgSCN})}} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

Deoarece numai o concentrație foarte mică de SCN^- și anume numai $4,6 \cdot 10^{-6}\text{M}$ este necesară pentru a asigura formarea vizibilă a produsului colorat FeSCN^{2+} , rezultă că un exces nesemnificativ de SCN^- este necesar să fie adăugat pentru ca punctul final să poată fi observat.

Pe baza celor discutate se poate răspunde ușor la întrebarea: care ar trebui să fie $[Fe^{3+}]$ la punctul de echivalență în scopul de a asigura o concentrație vizibilă a $FeSCN^{2+} = 6,5 \cdot 10^{-6} M$ exact la punctul de echivalență?



La punctul de echivalență:

$$[Ag^+] = [SCN^-] = \sqrt{K_{s(AgSCN)}} = \sqrt{1,2 \cdot 10^{-12}} = 1,1 \cdot 10^{-6} M$$

Din expresia constantei de formare (K_f) pentru $FeSCN^{2+}$

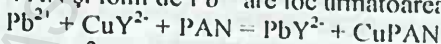
$$[Fe^{3+}] = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[K_f[SCN^-]]} = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{(1,4 \cdot 10^2)(1,1 \cdot 10^{-6})} = 0,042 M$$

Indicatorii metalocromici care dau compuși colorați solubili se aleg funcție de intervalul lor de viraj care trebuie să fie cuprins între $pM_{(100-c)\%}$ și $pM_{(100+c)\%}$. În cazul titrărilor care au curbe asimetrice când $m \neq n$, indicatorul se alege astfel ca schimbarea de culoare să aibă loc de acea parte a punctului de echivalență în care ΔpM este mai mare ($pM = -\log M$) iar M este ionul la variația concentrației căruia este sensibil indicatorul.

Exemplu de indicatori metalocromici sunt: ditizona pentru Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ; difenilcarbazona pentru Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} ; erio T pentru Mg^{2+} , Pb^{2+} etc.

Fluorescein-complexonul (calceina) a cărei fluorescență este stinsă de ionii de Ag^+ aparține acestei clase de indicatori. Produsul $AgInd$ (nefluorescent) se adsoarbe pe suprafața precipitatului de $AgBr$ respectiv AgI colorându-l în roz. Acest indicator este un indicator metalocromic de adsorbție.

Este interesant de menționat sistemul utilizat ca indicator pentru ionii de Pb^{2+} și anume complexonatul cupric și 1-(2-piridil - azo) - 2 naftol (PAN). PAN formează cu Pb^{2+} un complex colorat roz deschis, inadecvat ca indicator pentru acest cation în schimb formează cu ionii Cu^{2+} un complex colorat roșu, reacția fiind foarte sensibilă. Între sistemul $CuY^{2-} + PAN$ și ionii de Pb^{2+} are loc următoarea reacție rapidă la $90^\circ C$.



Deoarece $K_{PbY^{2-}} = 1,1 \cdot 10^{18} < K_{CuY^{2-}} = 6,31 \cdot 10^{18}$, iar stabilitatea chelatului cu PAN este foarte mare, echilibrul:

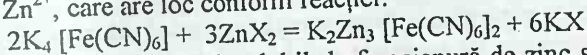


este deplasat spre dreapta, chiar la concentrații mici de plumb, ceea ce dovedește că metoda asigură un viraj net al indicatorului.

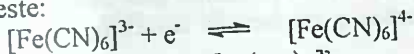
12.4.2. INDICATORII REDOX.

În titrimetria prin precipitare indicatorii redox se utilizează numai dacă se realizează un sistem redox potrivit în soluție.

Să considerăm titrarea ferocianurii de potasiu cu un titrant care conține Zn^{2+} , care are loc conform reacției:



Se formează un precipitat insolubil de ferocianură de zinc și potasiu. La punctul de echivalență există o variație mare a concentrației ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Dacă în soluția inițială se adaugă o mică cantitate de ferocianură de potasiu, care nu precipită cu Zn^{2+} și a cărei concentrație va rămâne practic constantă pe parcursul titrării. Sistemul redox existent în soluție este:



$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

E^0 se ia din tabele, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este cunoscută, iar $[Fe(CN)_6]^{4-}$ la punctul de echivalență se poate calcula din produsul de solubilitate al precipitatului format:

$$K_s = [[Fe(CN)_6]^{4-}]^2 \cdot [Zn^{2+}]^3 \cdot [K^+]^2 = 1,61 \cdot 10^{-30}$$

Deoarece:

$$[Zn^{2+}] = 3S; \quad [K^+] = 2S; \quad [Fe(CN)_6]^{4-} = 2S$$

$$K_s = (3S)^3 \cdot (2S)^2 \cdot (2S)^2 = 3^3 \cdot 2^4 \cdot S^7$$

$$S = \sqrt[7]{\frac{K_s}{3^3 \cdot 2^4}} = \sqrt[7]{\frac{1,61 \cdot 10^{-30}}{3^3 \cdot 2^4}} = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} = 4,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

iar dacă ferocianura de potasiu adăugată inițial are la punctul de echivalență:

$$[[Fe(CN)_6]^{3-}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

valoarea potențialului este:

$$E = 0,6 + 0,059 \log \frac{10^{-3}}{4,66 \cdot 10^{-5}} = 0,68 \text{ V}$$

În soluție de H_2SO_4 la $pH = 1$, $E^0 = 0,6 \text{ V}$. Indicatorul utilizat este difenilamina sau difenilbenzidina (soluție 1% în H_2SO_4 concentrat), iar la sfârșitul titrării soluția se colorează în albastru (forma oxidată). Se poate proceda și invers soluția de Zn^{2+} poate fi titrată cu ferocianură, iar în soluție se adaugă o mică cantitate de ferocianură de potasiu care să asigure un sistem redox.

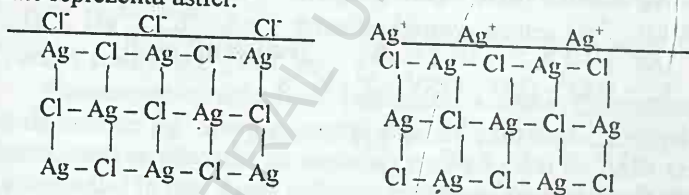
12.4.3. INDICATORII DE ADSORBȚIE.

Sunt substanțe care își modifică fie culoarea fie fluorescența, atunci când se fixează prin adsorbție pe suprafața precipitatului. Indicatorii de adsorbție se pot împărți în:

- indicatori de adsorbție în lumină albă (de culoare);
- indicatori de adsorbție de fluorescență (în lumină ultravioletă).

La suprafața de separație solid-lichid ionii sau moleculele unei substanțe dizolvate se pot acumula pe suprafața solidului, fenomen ce duce la scăderea tensiunii superficiale. Adsorbția pe precipitate este condiționată de natura acestora. Astfel pentru precipitatele cristaline atomii de la suprafață au forțe de coeziune (de rețea) nesaturate (nesatisfăcute). Cu cât forțele rețelei cristaline sunt mai puternice, cu atât adsorbția este mai puternică și moleculele adsorbite vor fi puternic orientate pe suprafață.

În primul rând vor fi adsorbite molecule sau ioni comuni cu ai precipitatului, care deci îi pot completa rețeaua cristalină. Astfel într-o soluție de KCl, clorura de argint va adsorbi la suprafață ioni de Cl^- , ionii de K^+ rămânând în soluție, într-o soluție de AgNO_3 clorura de argint va adsorbi ionii de Ag^+ , în timp ce ionii de NO_3^- rămân în soluție. Schematic se poate reprezenta astfel:



Se presupune că fenomenul se datorează unor forțe de natură chimică și important este că poate avea loc o adsorbție selectivă a diferiților ioni sau molecule. Datorită adsorbției selective unele specii adsorbite pot deplasa altele în prealabil adsorbite pe suprafața precipitatului. Există de asemenea posibilitatea unei adsorbții concomitente a mai multor ioni sau molecule.

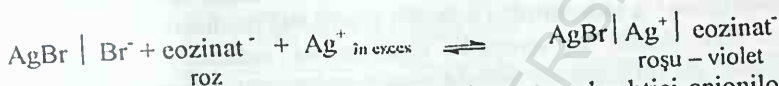
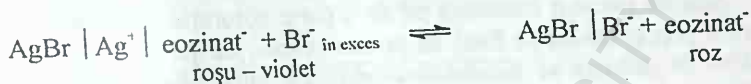
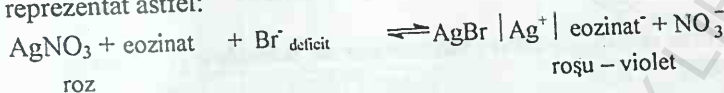
12.4.3.1. Mecanismul schimbării de culoare a indicatorilor de adsorbție.

Au fost elaborate două teorii pentru a explica schimbarea culorii indicatorilor de adsorbție

Teoria polarizării moleculare (K. Fajans și H. Wolff 1924).

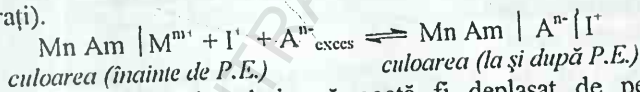
Conform acestei teorii schimbarea culorii s-ar datora deformării (polarizării) moleculelor indicatorului în câmpul de forțe de la suprafața precipitatului. De exemplu adăugând câteva picături de eozinat de sodiu

la o soluție diluată de AgNO_3 se obține eozinatul de argint de culoare roz solubil. Adăugând treptat o soluție de bromură precipită AgBr care se va colora puternic în roșu violet, pe măsură ce crește cantitatea de bromură adăugată. În exces de bromură culoarea roșie-violet dispare și revine culoarea roz a eozinului de sodiu. La adăugare de AgNO_3 culoarea revine în roz-violet, iar cu exces de Br^- în roz. Schematic procesul poate fi reprezentat astfel:



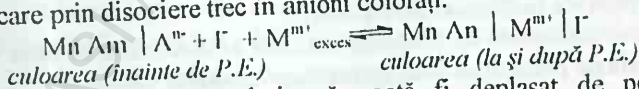
Schimbarea de culoare are loc din cauza adsorbției anionilor de eozinat, odată cu excesul Ag^+ , când molecula indicatorului este deformată simultan își schimbă și culoarea. Excesul de Br^- formează AgBr și are rolul de a deplasa ionii de la suprafața precipitatului în soluție. Deci indicatorul care se adaugă este un indicator pentru ionii de argint adsorbiți la suprafața precipitatului.

În concluzie pentru titrarea Ag^+ cu halogenuri (anioni) se vor întrebuința indicatori bazici (I^-) (care prin disociere trec în anioni colorați).



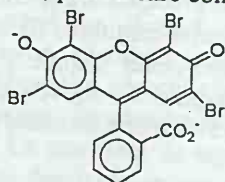
Cationul indicatorului trebuie să poată fi deplasat de pe suprafața precipitatului de către titrantul Ag^+ în caz contrar precipitatul de halogenură de argint se va colora din cauza adsorbției indicatorului, încă înaintea punctului de echivalență.

Pentru titrarea halogenurilor (anioni) se vor folosi indicatori acizi (I^-), care prin disociere trec în anioni colorați.



Anionul indicatorului trebuie să poată fi deplasat de pe suprafața precipitatului de către anionul care se titrează, în caz contrar precipitatul de halogenură de argint se va colora din cauza adsorbției indicatorului înaintea punctului de echivalență. Astfel clorurile nu pot fi titrate în prezența eozinei (sare de sodiu) cu AgNO_3 deoarece anionii Cl^- nu pot deplasa total anionii de eozinat de pe suprafața precipitatului de AgCl și

indicatorul este adsorbit înainte de sfârșitul titrării . Se poate utiliza însă fluoresceina, pentru care condiția impusă este respectată.



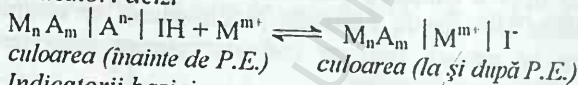
tetrabromfluoresceina (eozina)
(forma anionică)

Teoria acido-bazică a indicatorilor de adsorbție (E. Pungor, E. Schulek 1956).

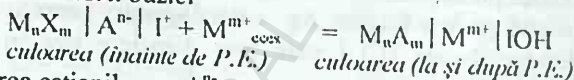
Această teorie o consideră pe de o parte adsorbția indicatorului la suprafața precipitatului ca fiind un proces primar, iar pe de altă parte schimbarea de culoare se datorează modificării uneia din constantele fizico-chimice a indicatorului adsorbit (constantă de disociere, potențial redox etc). Astfel de exemplu funcționarea indicatorului poate fi modificată de $[H^+]$, sau de adsorbția unor anioni sau cationi. Schematic funcționarea indicatorilor de adsorbție se poate reprezenta schematic:

a) Titrarea anionilor cu M^{m+} :

Indicatori acizi

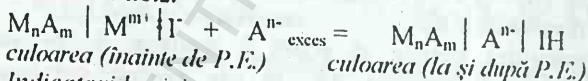


Indicatorii bazici

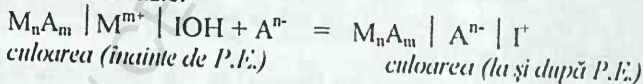


b) Titrarea cationilor cu A^{n-} :

Indicatori acizi



Indicatorii bazici



12.4.3.2. Tipuri de indicatori de adsorbție

Câțiva indicatori de adsorbție utilizați în determinarea unor ioni prin titrimetria de precipitare sunt menționați în tabelul 63.

Amestecuri de indicatori de adsorbție.

Pentru un viraj net, pentru ridicarea preciziei analizei se folosesc amestecuri de indicatori de adsorbție (eozină - fluoresceină, violet de metil fluoresceină, eozină - albastru de metilen etc.). Se constată nu numai schimbarea culorii precipitatului, dar și a soluției (unul din componenții amestecului se adsoarbe), încât virajul este net.

Tabelul 63. Indicatori de adsorbție

Indicatorul	Soluția indicatorului	Titrare la care
Eozina	Sarea de sodiu în soluție apoasă 0,5% .	Br^- , I^- , SCN^- cu Ag^+ , Ag^+ cu Br^- ; Pb^{2+} cu MO_4^{2-} ; SO_4^{2-} cu Pb^{2+}
Fluoresceina	Sarea de sodiu (uranina) soluție apoasă 0,2% sau fluoresceină 0,2% în alcool.	Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , CNO^- , SeO_3^{2-} cu Ag^+ ; Ag^+ cu Cl^- ; SO_4^{2-} ca $\text{Ba}(\text{OH})_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Diclorfluoresceina	Soluție 0,05% în alcool 70%	Cl^- cu Ag^+
Dibromfluoresceina	Soluție 0,1% în NaOH cât este necesar	PO_4^{3-} cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Difenilamină (albastru de difenilamină)	Soluție 1% în H_2SO_4 conc. din care se iau 3 picături + 10 ml H_2SO_4 5 M + 1 picătură $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sau KIO_3 sau KBrO_3	Cl^- , Br^- cu Ag^+
Albastru de bromfenol	Sarea de sodiu soluție apoasă 0,1%	Cl^- , Br^- , SCN^- cu Ag^+ ; Cl^- , Br^- cu Hg_2^{2+} ; Hg_2^{2+} cu Cl^- și Br^-
Roșu de metil	Soluție 0,2% în alcool	SO_4^{2-} cu Ba^{2+} , Zn^{2+} cu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; Cl^- cu Ag^+
Alizarina S.	Soluție apoasă 0,1%	Br^- , SCN^- cu Ag^+ ; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-} ; MoO_4^{2-} cu Pb^{2+}
Rodamina 6G	Clorhidrat, soluție apoasă 0,2%	Cl^- cu Ag^+
Difenilcarbazida	Soluție alcoolică 0,2%	SCN^- cu Ag^+

Indicatori de adsorbție fluorescenți.

Prin adsorbție la suprafața precipitatelor acești indicatori își schimbă fluorescența. Pentru sesizarea sfârșitului titrării în prezența acestor indicatori este necesar să se lucreze în lumină ultravioletă întrebuițându-se în acest scop o lampă cu vapori de mercur. Fluorescența atinge o valoare maximă la un anumit pH.

Fluoresceina se folosește la titrarea Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- cu Ag^+ și invers în soluții cu $\text{pH} > 6$ când fluorescența este maximă. pH -ul nu poate fi > 10 deoarece poate precipita Ag_2O . La punctul de echivalență fluorescența roz a suspensiei precipitatului dispare și invers.

Eozina are fluorescență maximă la $\text{pH} = 4 - 10$ se folosește la dozarea Br^- , I^- , SCN^- cu Ag^+ și invers. La punctul de echivalență fluorescența trece de la roșu la violet și invers.

Alți indicatori fluorescenți sunt: diclorfluoresceina, umbeliferona, β -naftolul, acidul β -naftosulfonic.

O clasă deosebită de indicatori o constituie cei redox – adsorbție.

12.5. EROAREA DE TITRARE ÎN TITRIMETRIA PRIN PRECIPITARE

Eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare se datorează faptului că apariția precipitatului colorat sau a unei combinații solubile care indică sfârșitul titrării are loc înainte sau după punctul de echivalență.

12.5.1. TITRAREA ANIONILOR

Să considerăm anionului A^- cu concentrația C_A^- aflat în volumul inițial V_0 , cu soluția cationului B^+ , iar V_2 este volumul soluției la sfârșitul titrării. Distingem două situații:

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență, acesta înseamnă că rămâne o mică cantitate de anion A^- netitrată, eroarea de titrare va fi negativă se poate fi exprimată procentual. Înainte de a începe titrarea în soluție există $\frac{V_0 \cdot C_A^-}{1000}$ moli A^- .

În momentul virajului indicatorului în soluție se află o cantitate de ioni A^- totală care se notează cu a . Pentru a calcula cantitatea titrabilă a lui A^- trebuie să se țină cont de solubilitatea precipitatului BA , care disociază astfel:



$$\text{Rezultă că } [A^-]_{BA} = [B^+]_{BA} = \frac{K_{s(BA)}}{[A^-]_{\text{total}}} = \frac{K_{s(BA)}}{a}$$

$$\text{Deci: } [A^-]_{\text{titrabil}} = [A^-]_{\text{total}} - [A^-]_{BA} = a - \frac{K_{s(BA)}}{a} = \frac{a^2 - K_{s(BA)}}{a}$$

Această concentrație este exprimată în mol/L, iar în V_2 mL vor exista $\frac{V_2(a^2 - K_{s(BA)})}{1000a}$ moli A^- titrabili.

Se face raționamentul următor:

$$\begin{array}{l} \frac{V_0 \cdot C_A^-}{1000} \dots\dots\dots \frac{V_2(a^2 - K_{s(BA)})}{1000a} \\ 100 \dots\dots\dots \text{E.T.} \end{array}$$

$$\text{E.T.} = -100 \cdot \frac{V_2(a^2 - K_{s(BA)})}{V_0 \cdot a \cdot C_A^-} \quad (620)$$

Pentru cazul general al titrării anionului A^{n-} cu cationul M^{m+} când se formează un precipitat de tip $M_n A_m$ formula poate fi generalizată și rezultă:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{V_2 \cdot \left(a \cdot \frac{m}{n} \cdot \sqrt[n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{a^m}} \right)}{V_0 \cdot C_{A^-}} \quad (621)$$

Rezultă că eroarea de titrare va fi cu atât mai mică:
 - cu cât solubilitatea precipitatului format va fi mai mică;
 - cu cât sensibilitatea indicatorului este mai mare, deci cu cât concentrația lui A^- titrabil va fi mai mică în momentul în care reacționează cu indicatorul;

- cu cât raportul V_2/V_1 , adică raportul între volumul soluției la sfârșitul titrării și volumul soluției la începutul titrării va fi mai mic;
 - cu cât concentrația substanței care se titrează C_{A^-} va fi mai mare. (în general se va titra cu soluții mai concentrate, probe care să nu fie diluate).

La titrarea Cl^- cu Ag^+ în prezență de cromat de potasiu adăugat astfel încât $[Cl^-] = 4 \cdot 10^{-5} = a$, dacă $C_{Cl^-} = 10^{-1}$ pentru $V_0 = 60$ mL, iar $V_2 = 80$ mL și $K_{s(AgCl)} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ rezultă:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{80(4 \cdot 10^{-5})^2 - 1,7 \cdot 10^{-10}}{60 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = -4,7 \cdot 10^{-2} \%$$

a) Dacă indicatorul virează după punctul de echivalență există un exces al cationului B^+ ca titrant, iar eroarea de titrare va fi pozitivă și se poate exprima procentual.

În momentul virajului indicatorului în soluție există $[B^+]_{total} = b$ care de fapt se datorează excesului de titrant și disocierii precipitatului.

$$[B^+]_{BA} = [A^-]_{BA} = \frac{K_{s(BA)}}{[B^+]_{total}} = \frac{K_{s(BA)}}{b}$$

$$[B^+]_{exces} = [B^+]_{total} - [B^+]_{BA} = b - \frac{K_{s(BA)}}{b} = \frac{b^2 - K_{s(BA)}}{b}$$

$$\text{În volumul } V_2 \text{ se găsesc } \frac{V_2(b^2 - K_{s(BA)})}{1000b} \text{ moli } B^+ \text{ în exces}$$

care se raportează la numărul de moli A^- existenți inițial:

$$\frac{V_0 \cdot C_{A^-}}{1000} \dots \dots \dots \frac{V_2(b^2 - K_{s(BA)})}{1000b} \dots \dots \dots E.T.$$

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot (b^2 - K_{s(BA)})}{V_0 \cdot b \cdot C_{A^-}} \quad (622)$$

Pentru un precipitat de tip $M_n A_m$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot \left(b - \frac{n}{m} \cdot \sqrt{\frac{K_s \cdot (M_n A_m)}{b^m}} \right)}{V_0 \cdot C_{A^{n-}}} \quad (623)$$

Pentru exemplificare titrarea PO_4^{3-} cu Ag^+ pentru $C_{PO_4^{3-}} = 10^{-1} M$, $V_0 = 80 \text{ mL}$, $V_2 = 120 \text{ mL}$, $K_{s(Ag_3PO_4)} = 1,8 \cdot 10^{-18}$, $m = 3$, $n = 1$ și se titrează în prezență de K_2CrO_4 . Cromatul de argint apare pentru $[Ag^+] = 10^{-4} = b$ astfel încât:

$$E.T. = 100 \cdot \frac{100 \cdot \left(10^{-4} - 3 \cdot \frac{1,8 \cdot 10^{-18}}{(10^{-4})^2} \right)}{80 \cdot 10^{-1}} = +1,4 \cdot 10^{-1} \%$$

12.5.2. TITRAREA CATIONILOR

Se titrează cationul B^+ cu anionul A^- formându-se un precipitat BA caracterizat prin $K_{s(BA)}$. Se păstrează notațiile precedente și se face același raționament.

a) Indicatorul virează înainte de punctul de echivalență, rămâne o cantitate de B^+ netitrată care se poate calcula, eroarea de titrare va fi negativă.

$$[B^+]_{\text{titrabil}} = [B^+]_{\text{total}} - [B^+]_{BA} = b - \frac{K_{s(BA)}}{[B^+]_{\text{total}}} = b - \frac{K_{s(BA)}}{b} = \frac{b^2 - K_{s(BA)}}{b}$$

$$E.T. = -100 \cdot \frac{V_2 \cdot (b^2 - K_{s(BA)})}{V_1 \cdot b \cdot C_B} \quad (624)$$

iar pentru precipitatul $M_n A_m$

$$E.T. = -100 \cdot \frac{V_2 \cdot \left(b - \frac{n}{m} \cdot \sqrt{\frac{K_s \cdot (M_n A_m)}{b^m}} \right)}{V_0 \cdot C_{M^{m+}}} \quad (625)$$

Astfel dacă se titrează Ag^+ cu $C_{Ag^+} = 10^{-1} M$ cu o soluție de KSCN în prezență de alaun fêric astfel încât culoarea roz să persiste când: $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5} = b$, $V_0 = 60 \text{ mL}$, $V_2 = 100 \text{ mL}$, $K_{s(AgSCN)} = 1,2 \cdot 10^{-12}$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{100 \cdot \left(5 \cdot 10^{-5} - \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-5}} \right)}{60 \cdot 10^{-1}} = -8,3 \cdot 10^{-2} \%$$

b) Indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență dacă $[A^-]$ total = a, B^+ în exces se poate calcula cu formula:

$$[B^+]_{\text{exces}} = \frac{V_2(a^2 - K_{s(BA)})}{1000a} \text{ moli}$$

Eroarea de titrare va fi în acest caz:

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot (a^2 - K_{s(BA)})}{V_0 \cdot a \cdot C_B} \quad (626)$$

Dacă la titrarea $AgNO_3$ cu KSCN concentrația în sare ferică este prea redusă, culoarea roz apare numai cu un exces de KSCN și dacă $a = 10^{-5} M$, $V_0 = 40 \text{ mL}$, $V_2 = 60 \text{ mL}$, $C_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-2} M$.

$$E.T. = 100 \cdot \frac{60 \cdot \left(10^{-5} - \frac{1,2 \cdot 10^{-18}}{10^{-5}} \right)}{40 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 2,97 \cdot 10^{-2} \%$$

Pentru titrarea cationului M^{m+} cu soluția anionului A^{n-} când se formează precipitat $M_n A_m$ eroarea de titrare va fi dată de formula:

$$E.T. = 100 \cdot \frac{V_2 \cdot \left(a - \frac{m}{n} \cdot \sqrt[n]{\frac{K_{s(M_n A_m)}}{a^m}} \right)}{V_0 \cdot C_{M^{m+}}} \quad (627)$$

12.6. APLICAȚII ALE TITRIMETRIEI PRIN REACȚII DE PRECIPITARE

Câteva aplicații ale acestei variante titrimetrice sunt prezentate în tabelul 64. Metodele Mohr și Volhard sunt specifice titrărilor argentometrice, iar metoda Fajans este întrebuințată pentru o varietate de titrări. Deoarece titrarea Volhard se conduce în soluție acidă ($\approx 0,2 M HNO_3$) se evită anumite interferențe. Sărurile de argint ale anionilor CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ și AsO_4^{3-} sunt solubile în soluție acidă și nu interferă în analiză.

În analizele clinice în mod curent se analizează Cl^- din urina de 24 ore prin metoda Mohr. Practic probe de 10 ml se tratează cu câteva picături de acid azotic 10% pentru a dizolva precipitatul de fosfați neutri, care deranjează observarea sfârșitului reacției și apoi o neutralizare cu $CaCO_3$ pentru a evita solubilizarea cromatului de argint care indică sfârșitul titrării. În continuare titrarea se execută în prezența cromatului de potasiu cu indicator cu o soluție de azotat de argint 0,1 N până la apariția unei colorații roșii cărămizii a precipitatului de Ag_2CrO_4 format. Rezultatul obținut se raportează la cantitatea de urină de 24 ore. În mod normal urina de 24 ore conține 9 – 12 g NaCl.

Tabelul 64. Aplicații ale titrărilor prin precipitare

Specia analizată	Observații
Cl^- , Br^-	Metoda Mohr Ag_2CrO_4 indică punctul final
Br^- , I^- , SCN^- , CNO^- , AsO_4^{3-}	Metoda Volhard Îndepărtarea precipitatului nu este necesară
Cl^- , PO_4^{3-} , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , CrO_4^{2-}	Îndepărtarea precipitatului este necesară
BH_4^-	Titarea excesului de Ag^+ rămas după reacția cu BH_4^- : $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- = 8\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
K^+	K^+ este primul precipitat cu un exces cunoscut de $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{B}^-$ rămas este precipitat cu un exces de Ag^+ , iar Ag^+ rămas nereacționat este titrat cu SCN^- .
Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Metoda Fajans Titarea cu Ag^+ . Detectia cu: fluoresceină, diclorfluoresceină, cozină, albastru de bromfenol
F^-	Titarea cu $\text{Th}(\text{NO}_3)_3$ formându-se ThF_4 . Punctul final este detectat cu roșu de alizarină S.
Zn^{2+}	Titarea cu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ când se produce $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Detectia punctului final se realizează cu difenilamină.
SO_4^{2-}	Titarea cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ în amestec de metanol apă 1:1 utilizând roșu de alizarină S ca indicator.
Hg_2^{2+}	Titarea cu NaCl duce la formarea Hg_2Cl_2 . Punctul final este detectat cu albastru de bromfenol
PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Titarea cu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pentru a da $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ sau $\text{Pb}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Punctul final se detectează cu dibromfluoresceină (PO_4^{3-}) sau fluoresceină ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)

Pentru analiza Cl^- din serul sanguin se utilizează metoda Volhard, iar particularitatea metodei pentru acest fel de probe constă într-o etapă în care proba de analizat (1 ml ser) se diluează și se tratează cu un exces de AgNO_3 și cu KMnO_4 pentru a distruge substanțele organice. Se formează alături de clorura de argint dioxidul de mangan. Excesul de permanganat se îndepărtează prin tratarea probei la cald cu perhidrol. În continuare se aplică metoda de analiză cunoscută. Conținutul Cl^- în ser este cuprins între 355 – 375mg% (100 – 105 m Eg/l).

În plante, în nutrețuri se determină Cl^- prin una din cele două metode după ce proba se calcinează și se solubilizează cenușa rezultată.

13. GRAVIMETRIA

13.1. PRINCIPIUL METODEI

Gravimetria sau analiza gravimetrică cuprinde metodele de determinare în care parametrul măsurat este masa unui element chimic, sau a unei combinații chimice corespunzătoare, care se separă în prealabil prin precipitare de restul componentelor din probă. Precipitatul trebuie să aibă o compoziție chimică cunoscută, iar dacă nu îndeplinește această condiție se transformă într-o combinație stabilă. Din masa elementului sau compusului respectiv obținut, se deduce prin calcul stoichiometric, cantitativ analitul.

Reacțiile chimice care se utilizează în analiza gravimetrică trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie cantitative, să se formeze precipitate cu compoziția bine definită și pure, să aibă loc cu viteză mare.

Analiza gravimetrică clasică se bazează pe precipitare, dar există și variante ale metodei. Astfel electrogravimetria constă în separarea analitului prin electroliză pe un electrod cântărit înainte și după depunere, iar în magnetogravimetrie pe baza proprietăților lui magnetice. Când produsul reacției este un gaz acesta poate fi absorbit într-un vas de absorbție cântărit. Dacă constituentul analizat este volatil la o anumită temperatură, proba se încălzește la temperatura optimă și se face diferența masei probei înainte și după tratamentul termic.

Metodele gravimetrice sunt de lungă durată, mai ales când proba este complexă și se recurge la precipitare. Totuși, datorită preciziei lor, metodele gravimetrice sunt preferate atunci când ele servesc pentru verificarea altor metode sau când, în scop științific, precizia determinării este mai importantă decât durata ei.

O însemnătate deosebită pentru analiza gravimetrică o prezintă analiza termică (termogravimetria, termogravimetria derivată și analiza termodiferențială), care aduc un aport deosebit la rezolvarea unor probleme teoretice și practice ale gravimetriei.

În realizarea analizei gravimetrice se parcurg următoarele etape:

- alegerea metodei de determinare;
- colectarea și aducerea probei în soluție;
- transformarea analitului într-o formă măsurabilă care presupune: precipitarea, filtrarea, spălarea, uscarea sau calcinarea precipitatului;
- cântărirea precipitatului;
- calculul și exprimarea finală a rezultatului analizei;

În cele ce urmează ne vom referi amănunțit la ultimele trei etape făcând doar câteva mențiuni cu privire la primele.

Alegerea metodei de determinare – este o etapă foarte importantă care este în funcție de natura probei, de compoziția procentuală a componentului. După ce metoda a fost perfectată se pot efectua conform acesteia analize în serie.

Colectarea și aducerea probei în soluție se face în modul indicat în cap.3.2.

Transformarea analitului într-o formă măsurabilă. Această etapă presupune o serie de operații la sfârșitul cărora produsul rezultat poate fi cântărit.

13.2. PRECIPITAREA .

13.2.1.ETAPELE ȘI MECANISMUL FORMĂRII PRECIPITATELOR

Precipitarea reprezintă un proces de transformare a unui component din soluție într-o combinație greu solubilă (precipitat), care se poate separa de mediul de reacție prin filtrare. Precipitarea decurge în mai multe faze.

- La început la adăosul unei cantități mici de reactiv în soluția care conține ionul de dozat, nu se separă precipitatul (deoarece produsul concentrației ionilor nu atinge valoarea produsului de solubilitate). Se formează o soluție a precipitatului.

- În faza următoare la adăosul crescut de reactiv soluția devine saturată, din care urmează să se separe precipitatul după un anumit timp numit timp de inducție (t_{ind}). Solubilitatea C_s a precipitatului în această soluție se poate calcula prin intermediul produsului de solubilitate K_s .

- Continuând adăugarea agentului precipitant soluția devine suprasaturată în molecule nedisociate. Sistemele suprasaturate fiind nestabile duc la formarea precipitatului care se depune. Soluția suprasaturată poate fi caracterizată prin parametrii dați de Von Weimarn gradul absolut și gradul relativ de suprasaturare.

Gradul absolut de suprasaturare este dat de diferența:

$$Q - C_s \quad (628)$$

(unde: Q este concentrația molară a componentului respectiv în soluția suprasaturată).

Gradul relativ de suprasaturare (sau suprasaturarea specifică) este dat de raportul:

$$\frac{Q - C_s}{C_s} \quad (629)$$

De exemplu o asemenea soluție se poate obține dacă se adaugă 1 L soluție SO_4^{2-} de $C = 10^{-2}$ mol/L la aceeași cantitate dintr-o soluție de Ba^{2+} de aceeași concentrație (final 2 L soluție), când rezultă:

$$C_{\text{BaSO}_4}(\text{format}) = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = Q$$

în timp ce o soluție aflată în contact cu precipitatul de BaSO_4 :

$$C_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{K_{s(\text{BaSO}_4)}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

deci soluția suprasaturată este de $5 \cdot 10^{-3} / 10^{-5} \approx 500$ ori mai concentrată, decât în cea care s-a atins echilibrul stabil de dizolvare.

Suprasaturarea unei soluții poate fi caracterizată și printr-un parametru numit suprasaturare critică (S_c) care este dată de relația:

$$S_c = \left(\frac{K_{\text{ionic}}}{K_s} \right)^{1/2}_{t_{\text{ind}}=0} \quad (630)$$

unde K_{ionic} este produsul concentrației ionilor în soluția suprasaturată. Valorile lui S_c depind de puritatea reactivului, a apei distilate, de temperatură. Pentru BaSO_4 , $S_c = 21,2$ și pentru AgCl , $S_c = 1,4$ deci BaSO_4 poate forma o soluție mai suprasaturată decât AgCl . Se stabilește astfel un echilibru între faza lichidă și solidă soluția fiind saturată. Adăugând cantități suplimentare de reactiv se formează cantități noi de precipitat care se depun.

În fig. 85. sunt redate stadiile formării unui precipitat până la atingerea stării de echilibru (starea de saturare). Concentrația soluției a fost măsurată conductometric, de aceea în ordonată apare conductibilitatea.

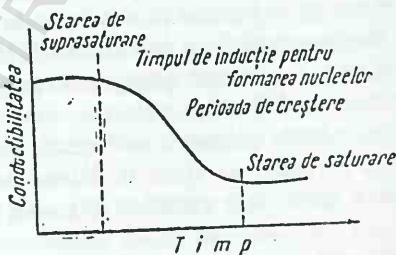


Fig. 85. Stadiile formării unui precipitat.

De fapt mecanismul precipitării presupune existența a două stadii fundamentale:

- perioada de inducție necesară formării germenilor de cristalizare (nuclee).
- perioada de creștere a nucleelor.

- Inițierea procesului de stabilire a echilibrului de precipitare prin transformarea soluției suprasaturate în soluții saturate are loc odată cu apariția unor asociații de molecule de precipitat numite germeni, sau nuclee de precipitare. Această etapă se mai numește germinare sau nucleere. Modul în care apar nucleele nu este cunoscut exact. Se știe că soluțiile nu sunt absolut omogene și conțin fluctuații ale concentrației substanței dizolvate, care duc la formarea unor agregate moleculare (cristale embrionare). Agregatele moleculare cu un anumit nucleu critic pot avea tendința de a se dezvolta. Nucleul critic este de fapt celula elementară a cristalului (de exemplu în cazul BaSO_4 este format din 4 ioni sulfat și 4 ioni bariu). Formarea germenilor are loc cu o anumită viteză (conform lui Weimann):

$$\frac{dN}{dt} = A \frac{Q - C_s}{C_s} \quad (631)$$

unde dN este numărul de germeni formați în timpul dt , iar A este o constantă. Această relație exprimă în același timp și faptul că germenii apar prin fenomenul de difuzie. Când $Q > C_s$, moleculele solvite difuzează spre germeni, pe care se depun. Se constată că în soluții suprasaturate numărul germenilor formați este proporțional cu gradul de suprasaturare. Astfel precipitatele formate în soluțiile mai suprasaturate sunt mai fine, în timp ce cele formate din soluții mai puțin suprasaturate sunt formate din cristale mai mari, mai pure și se pot filtra mai ușor. Deci controlul procesului de formare a nucleelor este deosebit de important în chimia analitică.

Trebuie să se lucreze în condițiile în care Q este mai mic și C_s mai mare. Aceste condiții se pot realiza făcând precipitarea din soluții calde (C_s mare), cu reactiv adăugat în porțiuni mici (Q mic) și sub continuă agitare când $Q - C_s$ scade.

- Perioada de creștere a nucleelor începe din momentul în care $Q = C_s$, când germenii au ajuns la dimensiunea lor maximă exprimată prin raza lor r , la timpul t notată cu $r(t)$, care se poate calcula cu diverse relații.

După ce s-a format nucleul cristalin acesta crește în mod ordonat, la nucleul inițial format se adaugă particule individuale. Când o particulă ajunge la suprafața cristalului este adsorbită de acesta, pierde o mică parte din energie, dar îi rămâne totuși o energie liberă care-i permite mișcarea de-a lungul suprafeței cristalului, până ce ea este atrasă de alte particule și devine o parte a cristalului. Creșterea cristalului continuă până ce se înlătură suprasaturarea, adică până când se atinge echilibrul de precipitare.

În general cristalele mari cresc pe seama cristalelor mici, deoarece cristalele mici au o solubilitate mai mare.

13.2.2. CONTAMINAREA PRECIPITATELOR.

Precipitatele folosite în analiza gravimetrică pot fi contaminate într-o măsură mai mare sau mai mică, cu alți ioni, atomi, molecule, care se găsesc sau iau naștere în soluția în care au loc reacțiile de precipitare. Contaminarea poate produce erori importante în analiză. Contaminarea se poate produce prin coprecipitare și postprecipitare.

13.2.2.1. Coprecipitarea

Prin coprecipitare se înțelege contaminarea unui precipitat cu substanțe, care în mod normal sunt solubile în soluția în care are loc precipitarea. Tot atât de bine, coprecipitarea poate fi definită ca fiind fenomenul prin care substanțe, în mod normal solubile sunt scoase din soluție (coprecipitate) de un precipitat primar insolubil. De exemplu la precipitarea ionului Ba^{2+} ca sulfat de bariu, dacă în soluție se găsesc ioni Fe^{3+} , aceștia sunt antrenați în precipitat, cu toate că sulfatul feric este solubil în apă.

Coprecipitarea din punct de vedere analitic poate fi o adsorbție la suprafața precipitatului și o înglobare în interiorul precipitatului (ocluziunea) și formare de soluții solide.

a) *Adsorbția la suprafața precipitatului* – precipitatele au tendința de a adsorbi pe suprafața lor gaze, ioni comuni sau străini, atomi, molecule ce se găsesc în soluție. În interiorul cristalelor unui precipitat forțele electrostatice se echilibrează și determină stabilitatea rețelei cristaline. La suprafața cristalului, mai ales pe muchii și vârfuri câmpul nu mai este compensat. Suprafața precipitatului prezintă capacitatea de a atrage alți ioni cu sarcini opuse din soluție. Există astfel la suprafața solidului un câmp de forțe ce poate acționa asupra particulelor din soluție.

Ionii adsorbiți se găsesc în echilibru cu soluția. Concomitent cu adsorbția se produce și fenomenul invers de desorbție. La suprafața de separare precipitat-soluție se stabilește un echilibru de adsorbție, când vitezele celor două procese contrare se egalează. Adsorbția la suprafață este dependentă de o serie de factori:

Suprafața adsorbantului determină cantitatea de substanță adsorbită și anume aceasta este proporțională cu suprafața totală a adsorbantului; cu cât precipitatul are o suprafață mai mare (precipitatele coloidale, cristaline fine), cu atât contaminarea va fi mai pronunțată.

Precipitatele formate din cristale mari reduc simțitor fenomenul de coprecipitare prin adsorbție la suprafață.

Adsorbția ionilor la suprafața precipitatului este proporțională cu concentrația ionilor din soluție. Astfel dintre doi ioni aflați în soluție în aceeași concentrație va fi adsorbit preferențial cel cu sarcina mai mare, dintre doi ioni cu aceeași sarcină va fi adsorbit preferențial acel ion care se află în concentrație mai mare, dintre doi ioni cu aceeași sarcină și aceeași concentrație, va fi adsorbit acela care are număr de ordine mai mare, sau care poate forma compuși mai greu solubili.

Deoarece adsorbția este un fenomen exoterm este favorizată de scăderea temperaturii, ridicarea temperaturii în conformitate cu principiul lui Le Chatelier va duce la intensificarea desorbției..

Fenomenul de adsorbție se caracterizează printr-o mare selectivitate. Se cunoaște următoarea regulă: adsorbanții cu rețele ionice adsorb de preferință ionii care formează compuși greu solubili cu ionii de semn contrar din rețea, în special ioni comuni cu cei din precipitat. Dintre ionii străini se adsorb cel mai ușor, cei ce formează compuși cu solubilitate mai mică. Dacă în soluția ce conține precipitatul de sulfat de bariu există ioni NO_3^- și Cl^- , vor fi adsorbiți pe suprafața precipitatului ionii azotat pentru că solubilitate azotatului este mai mică, decât a clorurii de bariu.

Echilibrul de adsorbție depinde atât de concentrația soluțiilor în care se face precipitarea, dar și de a reactivului precipitant. Cu cât soluțiile sunt mai concentrate numărul ionilor adsorbiți crește și precipitatul separat este mai impur. Se recomandă pentru dozările gravimetrice ca precipitarea să se facă din soluții diluate, ținând cont de valoarea produsului de solubilitate.

Impuritățile adsorbite la suprafața precipitatului se îndepărtează în cea mai mare parte prin spălare, deoarece particulele adsorbite sunt treptat înlocuite cu moleculele de apă, sau cu alte substanțe din lichidul de spălare și care la calcinare se volatilizează.

Colectorii pentru concentrarea urmelor de elemente.

Coprecipitarea poate fi considerată nu numai ca o sursă de erori ci și o posibilitate de a rezolva unele probleme analitice. Astfel coprecipitarea poate fi utilizată pentru a izola și concentra cantități mici de componenți, care se găsesc în volume mari de soluție. În acest scop se introduce în soluție un component anumit denumit "colector sau transportor", care prin precipitare antrenează, coprecipită substanța care trebuie izolată. De exemplu urmele de Pb^{2+} din apă se pot concentra simplu și rapid cu carbonat de calciu.

Colectorii cei mai întrebuiți sunt hidroxizii unor metale ca fier, aluminiu, fosfați, sulfuri, reactivi organici. Astfel prin coprecipitare U poate fi izolat cu: fosfat de aluminiu, hidroxid feric, hidroxid de aluminiu, α nitrozo- β naftol; Th cu: florură de ceriu, florură de calciu, hipofosfat feric, hidroxid de aluminiu, sulfat de bariu; pământurile rare cu: oxalat de toriu, florură de itriu, florură de ceriu, oxinat de lantan.

b) *Ocluziunea* – înglobarea mecanică a unor particule de substanțe străine (ioni, atomi, molecule de reactiv organic), care contaminatează precipitatul. Substanța ocluză este distribuită neomogen în precipitat. Cantitatea de substanță ocluză depinde de viteza de precipitare, de ordinea adăugării reactivilor, temperatură etc. De exemplu la viteze mari de formare ale precipitatului pot fi ocluse chiar picături mici de soluție. De exemplu oxalatul de calciu prezintă tendință mărită de a include oxalat de sodiu, sau picături de lichid. Dacă precipitarea se execută rapid, la rece, cristalele fine adsorb la suprafața lor alți ioni prezenți, continuând apoi să crească cu ionii cristalului inițial. Ionii străini rămân ocluși în interiorul cristalelor mari. Ocluziunea poate fi înlăturată prin tehnica de precipitare din soluții omogene.

Impuritățile reținute prin ocluziune nu mai pot fi îndepărtate prin spălarea precipitatului cu solvent. Pentru a îndepărta ioni înglobați prin ocluziune, dizolvarea precipitatului și reprecipitarea lui au ca efect scăderea impurităților conținute. De exemplu un precipitat de CaC_2O_4 contaminat cu MgC_2O_4 se dizolvă în HCl. Se repetă precipitarea oxalatului de calciu. Precipitatul astfel obținut va conține o cantitate extrem de mică de impurități de oxalat de magneziu.

c) *Coprecipitarea izomorfă* – constă în impurificarea precipitatului prin formare de cristale mixte cu impuritățile din soluție. Două sau mai multe substanțe care au compoziție chimică asemănătoare și cristalizează în forme cristaline identice se numesc substanțe izomorfe. De exemplu AgCl și AgBr cristalizează în sistemul cubic. Unii compuși pot fi diferiți ca de exemplu BaSO_4 și KMnO_4 care cristalizează în sistemul rombic. Structura chimică poate să nu fie asemănătoare, dar ionii trebuie să aibă raze apropiate. Componentul coprecipitat intră în rețeaua cristalului formând cristale mixte, sau soluții solide și se află distribuit între soluția solidă și lichidă.

Constanta de repartitie R_{cop} va fi:

$$R_{\text{cop}} = \frac{C_{\text{cop}}}{C_{\text{necop}}} \quad (632)$$

unde C_{cop} este concentrația componentului coprecipitat în faza solidă; iar C_{necop} concentrația sa în faza lichidă. Constanta de repartitie R_{cop} este un

parametru chimic, care caracterizează fenomenul coprecipitării și este specifică interacțiunii dintre agentul de coprecipitare și o specie chimică coprecipitată.

În asemenea cazuri spălarea precipitatului, dizolvarea și reprecipitarea lui nu sunt utile pentru îndepărtarea impurităților. Se recomandă ca înaintea precipitării să se separe chimic ionii care pot coprecipita izomorf.

13.2.2.2. Postprecipitarea

Prin postprecipitare se înțelege fenomenul prin care o substanță precipită pe suprafața altui precipitat existent în soluție. Contaminarea prin postprecipitare crește cu timpul de contact al precipitatului cu soluția. Pentru a se evita postprecipitarea nu trebuie lăsat prea mult timp precipitatul în contact cu soluția, în care există diverși ioni.

De exemplu calciul poate fi precipitat și determinat gravimetric sub formă de oxalat de calciu. Magneziu nu precipită sub formă de oxalat. Dacă în soluția care conține ionii de calciu și magneziu se precipită oxalatul de calciu (precipitatul va fi impurificat cu oxalat de magneziu) și se lasă precipitatul de oxalat de calciu în soluție un timp îndelungat, atunci pe suprafața sa se depun cantități apreciabile de oxalat de magneziu.

Pentru a împiedica fenomenul de coprecipitare și postprecipitare se impun următoarele reguli:

- coprecipitatea poate fi micșorată printr-o alegere potrivită a precipitantului; reactivii organici posedă un grad de coprecipitare scăzut al impurităților;
- trebuie alese cele mai bune condiții de precipitare; prezintă importanță ordinea adăugării reactivilor, concentrația soluțiilor, temperatura, pH-ul;
- coprecipitarea poate fi micșorată fie modificând starea de oxidare a unor ioni care pot fi coprecipitați sau complexându-i în compuși stabili; astfel precipitatul de BaSO_4 adsorbe ionii Fe^{3+} ; dacă ionii Fe^{3+} sunt reduși la Fe^{2+} coprecipitarea scade;
- particulele adsorbite pe suprafața precipitatului pot fi înlăturate printr-o spălare corectă a precipitatului.

13.2.3. ÎMBĂTRÂNIREA SAU MATURAREA PRECIPITATELOR

Precipitatele lăsate un timp în soluția în care a avut loc precipitarea suferă o serie de transformări ireversibile, care poartă denumirea de îmbătrânire sau maturare. Transformările se referă la: structura cristalină, mărimea particulelor și uneori chiar la compoziția chimică a precipitatelor. De exemplu precipitatul de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf trece

în forma de hematită Fe_2O_3 , iar oxalatul de calciu din forma metastabilă de hidrat cu 2-3 molecule de apă trece în $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

În unele cazuri îmbătrânirea unui precipitat are ca efect formarea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat și spălat, în alte cazuri însă îmbătrânirea poate duce la contaminarea precipitatului prin postprecipitare.

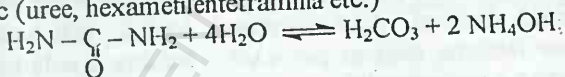
Viteza de maturare este influențată de natura solventului, de structura precipitatului, de temperatură. De exemplu procesul este mai lent la precipitatele coloidale față de cele cristaline. Căldura datorită agitării termice, modifică structura morfologică a precipitatului grăbind maturarea.

13.2.4. PRECIPITAREA DIN SOLUȚII OMOGENE.

Un alt mecanism utilizat în separarea prin precipitare se bazează pe controlul cinetic al cristalizării realizat prin eliberarea treptată a agentului de precipitare, sau a ionului de dozat direct în mediul de reacție. Acest mod de precipitare lentă în mediu omogen, are drept consecință formarea unui număr mic de nuclee și a unei suprasaturări totdeauna reduse, condiții proprii formării unor cristale mari, cu o formă geometrică regulată, o suprafață de adsorbție neglijabilă și ușor filtrabile.

Procedeele de precipitare din soluții omogene se bazează pe mai multe metode.

a) *Creșterea pH-ului* – Această metodă utilizează reacții de generare a ionilor OH^- , care pe măsură ce apar, modifică pH-ul soluției și provoacă precipitarea unor elemente sub formă de hidroxizi, sau sub formă de săruri bazice. De obicei se folosesc substanțe a căror hidroliză produce amoniac (uree, hexametilentetramina etc.)



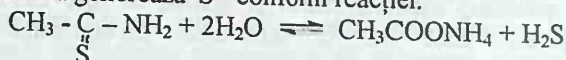
ureea

Acidul carbonic fiind nestabil, soluția va avea un caracter slab bazic și va servi la precipitarea hidroxizilor ionilor trivalenți sau tetravalenți. Ureea are avantajul că viteza de hidroliză crește cu temperatura, încât la $90 - 100^\circ\text{C}$ viteza este favorabilă formării ionilor de OH^- .

Uneori precipitatele obținute pot fi calcinate în condiții mai bune, decât cele precipitate obișnuit. Aluminiul poate fi precipitat cu uree și succinat sub formă de sare bazică de succinat, care se poate calcina la greutate constantă, sub formă de oxid la 611°C , în timp ce oxidul de aluminiu obținut în mod obișnuit (precipitat cu amoniac) trebuie calcinat la 1100°C .

b) *Generare de anioni* – Se utilizează reacții cu viteză mică din care rezultă anioni precipitanți. Astfel se obțin: sulfură din tioacetamidă, oxalat, sulfat, fosfati din esterii corespunzători:

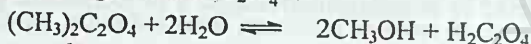
Tioacetamida generează S^{2-} conform reacției:



Dietilsulfatul generează SO_4^{2-} :

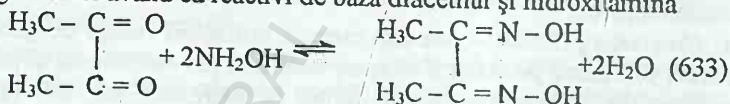


Dimetiloxalatul generează $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



c) *Generare de cationi* – Se obțin din combinațiile complexe solubile. Se creează astfel de condiții încât cationul eliberat treptat din complex să reacționeze cu un reactiv de precipitare. Astfel se poate precipita hidroxidul feric dintr-o soluție, care conține complexul etilendiaminotetraacetat de Fe(III). Soluția se aduce la o valoare a pH-ului convenabilă precipitării, după care complexul se distruge prin fierbere cu H_2O_2 și eliberează lent Fe(III).

d) *Sinteze de reactivi* – Compusul organic folosit ca reactiv este sintetizat în soluție în prezența ionului metalic cu care se combină pentru a forma precipitat. Dimetilglioximatul de nichel poate fi precipitat prin sinteza dimetilglioximei având ca reactivi de bază diacetilul și hidroxilamina



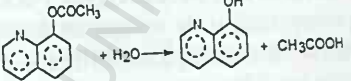
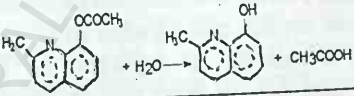
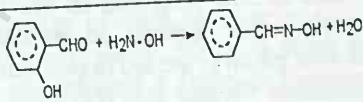
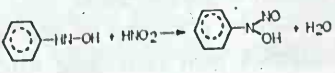
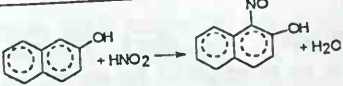
e) *Precipitarea din amestecuri de solvenți* – Reacția dintre ion și reactiv se realizează într-un amestec de solvenți astfel ales, încât precipitatul (un chelat) să rămână dizolvat. Apoi solventul organic mai volatil se îndepărtează prin fierbere, ceea ce provoacă o scădere a solubilității și implicit o depunere a precipitatului.

De exemplu pentru a precipita oxinații de aluminiu, nichel, cobalt, cupru se procedează astfel: în soluția apă – alcool sau apă – acetona, care conține ionul metalic și oxina se adaugă un tampon corespunzător și se îndepărtează prin evaporare solventul organic obținându-se precipitatul corespunzător.

f) *Schimbarea controlată a stării de oxidare* – Cu (II) poate fi redus la Cu (I) cu clorhidrat de hidroxilamină (reacție cu viteză mică), iar Cu(I) precipită sub formă de complex cu ionul tiocianat prezent de asemenea în mediul de reacție.

În tabelul 65 sunt rezumate câteva metode mai des utilizate pentru generarea unor agenți de precipitare din soluții omogene.

Tabelul 65. Exemplificări de precipitări din soluții omogene

Reactiv precipitant	Substanța din care se obține reactivul	Reacția principală din care se obține reactivul	Elemente care precipită
OH ⁻	Uree Acetamida Hexametilentetramina	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O} = 6\text{HCOH} + 4\text{NH}_4\text{OH}$	Al, Ga, Fe(III) Ti Th
PO_4^{3-}	Trimetilfosfat Acid metafosforic	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf Zr
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Dimetiloxalat Oxalat acid și uree	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{Ni}_4\text{HC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{NH}_4\text{OH}$	Th, Ca, Am, Ac, pământuri rare Ca
S^{2-}	Tiocetamida	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Pb, Cu, Sb Cd, Bi, Mo, As, Sn, Mn, Hg
SO_4^{2-}	Dimetilsulfat Acid sulfamic Peroxidisulfat de amoniu	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HSO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	Ca, Sr, Ba, Pb Ba, Pb, Ra Ba
8-hidroxi-chinolina	8-acetoxichinolina		Mg, Ca, Al
8-hidroxi-chinaldină	8-acetoxichinaldină		In, Cu
Salicil-aldoximă	Aldehidă salicilică + hidroxilamină		Cu
Cupferonă	Fenilhidroxilamină + acid azotos		Ti
1-nitroso-2-naftol	2-naftol + acid azotos		Co

13.2.5. REGULI DE PRECIPITARE

Pentru o precipitare optimă trebuie să se îndeplinească următoarele condiții:

- precipitarea să se efectueze din soluții diluate;
- reactivul de precipitare să se adauge în porțiuni mici și treptat;

- precipitarea să se efectueze în soluții fierbinți prin adăugarea de reactivi ce măresc solubilitatea precipitatului, iar după formarea acestuia, acțiunea de solvire a reactivului se va anihila;
- pentru a ajunge la un grad avansat de puritate să se efectueze dizolvări și precipitări multiple;
- alegerea pH-ului optim de precipitare se va face și în funcție de ușurința cu care pot fi îndepărtate impuritățile la prelucrarea precipitatului;
- se vor alege condiții redox corespunzătoare, în vederea preîntâmpinării contaminării precipitatului cu substanțe prezente în soluții;
- este indicat să se efectueze precipitări omogene.

În contrast cu metoda lentă a precipitării în mediu omogen, s-au elaborat metode de precipitare rapidă în scopul obținerii, într-un timp scurt a unor informații orientative asupra unui proces în desfășurare, cum sunt cele corespunzătoare controlului în producție. În acest scop se lucrează în medii fierbinți sub agitare puternice și se măsoară volumul sau înălțimea coloanei de precipitat obținut, după centrifugarea în eprubete speciale gradate.

13.3. FILTRAREA ȘI SPĂLAREA PRECIPITATELOR

Separarea precipitatului de soluție se face prin filtrare utilizând hârtia de filtru cantitativă, sau pe creuzetul filtrant.

Hârtia de filtru este specială pentru determinări cantitative. Este tratată chimic pentru a se îndepărta substanțele minerale, mai ales silicea. Cantitatea de cenușă care rămâne după calcinare este neglijabilă ($< 0,1$ mg pentru o rondelă cu diametrul de 12 cm). Porii hârtiei de filtru cantitative sunt diferiți și se aleg în funcție de dimensiunile cristalelor. Mărimea porilor este indicată pe ambalaj. Filtrarea se execută prin intermediul unei pâlnii și are loc la presiunea atmosferică (fig.86 a).

Creuzetele filtrante sunt prevăzute cu un strat poros, cu porozitate controlată și permit o filtrare rapidă, fiind atașate la o instalație în care se realizează vacuum cu o pompă de apă (fig.86 b). Cele mai utilizate în analiza gravimetrică sunt creuzetele filtrante G_3 (15 – 40 μm) și G_4 (4 – 15 μm).

Creuzetele cu masă filtrantă sunt utilizate la filtrarea precipitatelor ce urmează să fie uscate, în timp ce filtrarea prin hârtie de filtru presupune calcinarea precipitatului în creuzet de porțelan.

Viteza de filtrare globală poate fi calculată cu relația:

$$V_r = A_r \cdot \frac{p}{\eta} \quad (634)$$

unde: A_r este coeficientul de filtrare, o mărime caracteristică unui anumit filtru și care depinde de dimensiunile sale de proprietățile materialului din

care este confecționat; p este diferența de presiune între cele două capete ale capilarelor materialului poros, η este coeficientul de vâscozitate

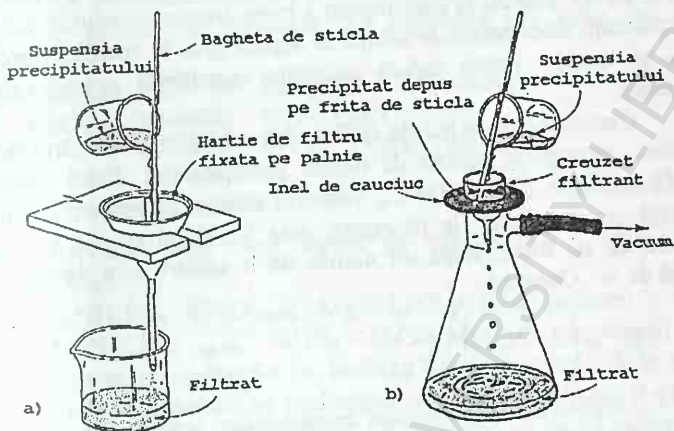


Fig. 86. Filtrarea precipitatelor
a) prin hârtie de filtru; b) prin creuzet filtrant

Filtrarea va fi cu atât mai rapidă cu cât presiunea pe filtru este mai mare și când vâscozitatea lichidului filtrat este mai mică. Deoarece vâscozitatea scade mult cu temperatura, este indicat ca filtrarea să se facă la cald dacă temperatura nu afectează solubilitatea precipitatului.

În cazuri speciale în analiza chimică se recurge la ultrafiltrare care se face prin membrane semipermeabile (hârtie de filtru impregnată cu acetat de celuloză, colodiu sau gelatină, o foaie de celofan sau masă plastică). Ultrafiltrarea se execută totdeauna sub presiune, sau la vid pentru a accelera operația. Membranele având o rezistență redusă se folosesc pânii cu suport solid. Prin această tehnică se separă precipitatele foarte fine, sau cele gelatinoase.

Deoarece precipitatele rețin unele impurități din soluția din care se face precipitarea și exces de reactiv precipitant, ele trebuie spălate. Precipitatele cristaline se spală ușor în timp ce precipitatele coloidale, care rețin o mare cantitate de impurități se spală greu.

Compoziția lichidului de spălare se alege în funcție de scopul urmărit și de solubilitatea precipitatului. Cel mai frecvent lichid de spălare îl constituie apa distilată ce conține ionul precipitant, care împiedică astfel solubilizarea precipitatului prin efectul ionului comun. O soluție de spălare trebuie: să nu reacționeze cu precipitatul; să nu conțină

componenți, care să dea produși greu solubili cu impuritățile adsorbite pe precipitat. De asemenea substanța adăugată în lichidul de spălare trebuie să fie volatilă la uscarea, sau calcinarea precipitatelor. Spălarea precipitatelor cristaline trebuie să se facă la rece, iar a precipitatelor amorfe pe cât posibil la cald pentru a evita formarea soluțiilor coloidale. Componenții unor astfel de soluții se separă greu în condiții obișnuite de lucru și unele rețete indică utilizarea prealabilă a unor agenți de coagulare.

Cantitatea de lichid de spălare întrebuințată și numărul de spălări ale unui precipitat depind de natura precipitatului. Dacă concentrația inițială a soluției filtrate este C_0 , volumul soluției de spălare adăugat V și volumul ce a aderat la precipitat este V_r , după ce s-a scurs ultima picătură de pe filtru, după un număr de n spălări este valabilă relația dedusă de W. Ostwald:

$$C_n = \left(\frac{V_r}{V + V_r} \right)^n \cdot C_0 \quad (635)$$

unde: C_n reprezintă concentrația impurităților reținute de precipitat și filtru după n spălări. Cu cât n este mai mare și raportul din paranteză mai mic, cu atât mai puține impurități vor fi aderente de precipitat și filtru. Volumul soluției întrebuințate la spălare și numărul spălărilor este limitat de solubilitatea precipitatului și de precizia balanței. Niciodată nu se poate asigura o îndepărtare absolută a impurităților, deci o spălare perfectă, dar practic trebuie asigurată o spălare eficientă.

De exemplu pentru 0,1 - 0,2g precipitat, $V_r \approx 2$ ml și spălarea se execută de șapte ori cu câte 2 ml soluție:

$$C_7 = \left(\frac{2}{2+2} \right)^7 \cdot C_0 = 0,0078 C_0$$

Concentrația impurităților rămase pe precipitat scade $< 1\%$ din cea inițială, folosind în acest scop 14 ml soluție de spălare. Dacă spălarea s-ar fi făcut de 3 ori, cu câte 10 ml soluție de spălare:

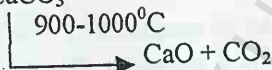
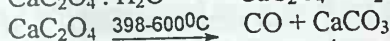
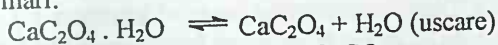
$$C_3 = \left(\frac{2}{10+2} \right)^3 \cdot C_0 = 0,005 C_0$$

se obține un rezultat apropiat, dar volumul soluției este dublu, ceea ce mărește timpul operației, mai ales pentru filtrările lente.

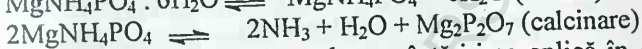
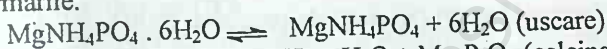
Practic se recomandă să se efectueze spălarea de mai multe ori, cu cantități cât mai mici din soluțiile de spălare asigurându-se rapiditate și eficiență. Numai după ce lichidul s-a scurs se adaugă o nouă porțiune a soluției de spălare asigurându-se astfel valori mici ale lui V_r .

13.4. USCAREA ȘI CALCINAREA PRECIPITATELOR.

Operațiile de uscare sau calcinare sunt necesare pentru obținerea unui precipitat cu o compoziție bine definită. Precipitatele după spălare conțin apa de cristalizare sau de constituție, care trebuie îndepărtată prin operația de uscare sau calcinare. La calcinare pot avea loc și alte transformări:



După precipitarea Mg^{2+} sub formă de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au loc transformările:



Uscarea precipitatelor în vederea cântăriri se aplică în cazul în care filtrarea precipitatului se realizează prin creuzet filtrant și se face în etuvă termoreglabilă la $100 - 200^\circ\text{C}$. În prealabil se usucă creuzetul gol, la aceeași temperatură până la masă constantă.

Pentru uscare se mai pot utiliza aparate prevăzute cu surse de radiații infraroșii eficiente datorită puterii de penetrare a radiațiilor I.R. și a capacității de absorbție a acestora de către apă, uscarea este rapidă protejând proba.

Uneori precipitatele se pot usca la temperatură obișnuită, în vid. Precipitatele cristaline și unele precipitate amorfe se spală cu alcool, pentru îndepărtarea apei, apoi cu eter pentru îndepărtarea alcoolului. Timpul de uscare este scurt 10-20 min. depinzând de natura și cantitatea precipitatului. Vidul se poate realiza într-un exicator special cu ajutorul trompei de apă.

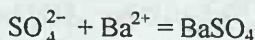
Dacă filtrarea se face pe hârtie de filtru precipitatul se usucă în etuvă la $\approx 80 - 90^\circ\text{C}$, apoi calcinarea se face în cuptor la $500 - 1200^\circ\text{C}$. În toate cazurile calcinarea se face în condițiile stabilite pe baza curbelor termogravimetrice. Când precipitatele nu sunt reduse de gazele rezultate la arderea hârtiei de filtru, acestea se pot calcina umede. Calcinarea creuzetelor și a precipitatelor se poate face și la becuri obișnuite de gaz ($800 - 900^\circ\text{C}$), fie la bec suflător în curent puternic de aer ($900 - 1100^\circ\text{C}$). Timpul de calcinare este diferit funcție de natura precipitatului. Atât creuzetele goale, cât și cu precipitat se aduc la pond (greutate constantă). Greutatea constantă se controlează prin cântăriri și calcinări repetate până când ultimele două cântăriri nu diferă semnificativ între ele.

13.5. CALCULUL REZULTATULUI ANALIZEI GRAVIMETRICE

Deoarece în urma analizei gravimetrice rezultă precipitate cu o compoziție cunoscută se poate determina conținutul procentual al analitului utilizând în calcul masa probei analizate și cea a precipitatului.

13.5.1. ANALIZA DIRECTĂ.

Să considerăm dozarea SO_4^{2-} sub formă de BaSO_4 . Se iau în lucru a g probă ce conține SO_4^{2-} . Se precipită SO_4^{2-} sub formă de BaSO_4 obținându-se p g precipitat. Reacția chimică care are loc la precipitare este:



Știind că o moleculă gram (un mol) de precipitat BaSO_4 conține un ion-gram de SO_4^{2-} se face următorul raționament.

$$\begin{aligned} \text{BaSO}_4 &\dots\dots\dots \text{SO}_4^{2-} \\ p &\dots\dots\dots x \\ x &= p \cdot \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{BaSO}_4} \text{ g SO}_4^{2-} \text{ în } p \text{ g precipitat} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x \text{ g SO}_4 &\dots\dots\dots a \text{ g probă} \\ y \% &\dots\dots\dots 100 \text{ g probă} \end{aligned}$$

$$y \% \text{SO}_4^{2-} = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{p \cdot 100}{a} = \frac{p \cdot F \cdot 100}{a}$$

F este factorul de transformare gravimetric și reprezintă raportul dintre masa moleculară sau masa atomică a substanței sau elementului ce se determină către masa moleculară a formei cântărite la sfârșitul analizei.

La determinarea unui ion sub mai multe forme analiza gravimetrică este cu atât mai precisă, cu cât factorul de transformare este mai mic, deci precipitatul are o masă moleculară mai mare. Factorii de transformare gravimetrică și logaritmiile lor sunt tabelati.

În cazul general al determinării unui component E :

$$\boxed{E\% = \frac{p \cdot F}{a} \cdot 100} \quad (636)$$

Folosind logaritmiile, relația de mai sus devine:

$$\log F = \log p + \log F + \log 100 - \log a \quad (637)$$

De exemplu pentru determinarea:

$$\text{Fe sub formă de Fe}_2\text{O}_3 : F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Mg sub formă de } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 : F = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ ca oxinat de Al (notat Al(ox)}_3) : F = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al(ox)}_3}$$

Rezultatul analizei gravimetrice se poate exprima în diferite moduri. De exemplu în cazul substanțelor care conțin sulf, cu forma de cântărire BaSO_4 rezultatul se poate exprima în procente de: S, SO_2 , SO_3 , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ factorii de transformare vor fi:

$$\frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4} \quad \frac{\text{SO}_2}{\text{BaSO}_4} \quad \frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4} \quad \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{BaSO}_4} \quad \frac{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{2\text{BaSO}_4}$$

13.5.2. ANALIZA INDIRECTĂ.

Analiza gravimetrică oferă posibilitatea determinării unui amestec de două sau mai multe substanțe, fără o separare prealabilă a acestora. Să considerăm un amestec format din NaCl și LiCl. În analiză se iau a g amestec, notăm cu x g NaCl și y g KCl. Se dizolvă proba se precipită anionul Cl^- cu AgNO_3 , sub formă de AgCl obținându-se p g AgCl .

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ mol NaCl} \dots\dots\dots 1 \text{ mol AgCl} & 1 \text{ mol KCl} \dots\dots\dots 1 \text{ mol AgCl} \\ x \text{ g} \dots\dots\dots t \text{ g} & y \text{ g} \dots\dots\dots u \text{ g} \\ t = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x \text{ g} & u = \frac{\text{AgCl}}{\text{LiCl}} \cdot y \text{ g} \end{array}$$

Se formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute x și y, care se află după rezolvare. Rezultatul se poate exprima și procentual raportându-le la a grame probă.

$$\begin{cases} x + y = a \\ \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x + \frac{\text{AgCl}}{\text{LiCl}} \cdot y = p \end{cases} \quad (638)$$

Se pot determina amestecuri de carbonați $\text{MgCO}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3$ prin transformarea în oxizi și cântărirea lor; amestecuri de cloruri și bromuri $\text{NaBr} + \text{NaCl}$, sub formă de halogenuri de argint, amestecuri de sulfati ca săruri de bariu.

13.6. AGENȚI DE PRECIPITARE.

Agenți de precipitare trebuie să ducă la formarea unor precipitate greu solubile, care să se poată separa ușor prin filtrare și să aibă o compoziție bine definită, sau să poată fi transformată într-un astfel de compus.

Un factor deosebit de important în analiza gravimetrică este specificitatea reactivului. Ideal ar fi ca numai analitul să reacționeze cu agentul de precipitare ales. Practic acest fapt este imposibil de realizat în probele complexe. Se recurge fie la o separare prealabilă sau la utilizare de agenți mascanți pentru speciile interferențe. Agenții de precipitare pot fi anorganici și organici.

13.6.1.AGENȚI DE PRECIPITARE ANORGANICI

În practică se folosește o mare varietate de reactivi de precipitare anorganici. Cele mai utilizate pentru separarea ionilor de metal prin precipitare sunt reacțiile de formare a hidroxizilor și sulfurilor. Reactivi anorganici sunt stabili în timp și nu ridică probleme deosebite pentru purificarea lor, înainte de a fi utilizați într-o reacție, dar nu sunt specifici.

Tabelul 66. Agenți anorganici de precipitare.

Agent de precipitare	Ionii ce se pot determina	Forme de precipitare	Forme de cântărire
NH ₃ sol.apoasă	Fe, Al, Zn, Sn, Cr, Ga	hidroxizi	Oxizi - MO, M ₂ O ₃
HCl	Ag, Hg, Si	AgCl	AgCl
H ₂ SO ₄	Ba, Sr, Pb	MSO ₄	MSO ₄
H ₂ S	Fe, Cu, Ni, Mn, Co	MS, M ₂ S ₃	Oxizi
BaCl ₂	S ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	BaSO ₄	BaSO ₄
AgNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	AgX	AgX
(NH ₄) ₂ CO ₃	Ca, Ba, Sr	M CO ₃	M CO ₃

13.6.2.AGENȚI DE PRECIPITARE ORGANICI.

O largă varietate de compuși organici, care prezintă o diversitate structurală mai mare decât în cazul reactivilor anorganici, pot forma precipitate ca urmare a reacțiilor de diverse tipuri.

a) *Reacții cu schimb de protoni* – Reactivi organici care conțin grupări -COOH și -SH pot reacționa cu ionii metalici prin formare de săruri simple: de exemplu acidul oxalic pentru precipitarea Ca²⁺ (CaC₂O₄).

b) *Reacții redox* – puțini reactivi organici care dau reacții redox sunt folosiți în analiza gravimetrică. Astfel reducătorii ca acidul oxalic, acidul formic, hidrocchinona, tiourea se pot folosi pentru determinarea unor elemente sub formă metalică.

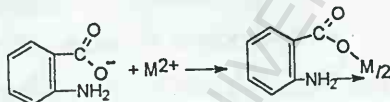
c) *Reacții care implică formarea de compuși coordinativi* – ca rezultat al reacției între un reactiv organici și ionii anorganici când se pot obține frecvent complecși interni insolubili.

13.6.2.1. Avantajele reactivilor organici de precipitare

Acești reactivi prezintă următoarele avantaje față de reactivii anorganici:

a) *Solubilitatea mică* – a compușilor rezultați ca urmare a reacției dintre ioni anorganici și reactivi organici. Se poate realiza astfel spălarea precipitatelor, fără pericolul unor pierderi importante. Reactivii organici trebuie selectați în așa fel, încât în afară de solubilitatea mică a produsului de reacție să asigure o solubilitate cât mai mare a reactivului, pentru ca excesul de agent precipitant să poată fi îndepărtat prin spălare.

Solubilitatea reactivilor organici este determinată de prezența în moleculă a unor grupări hidrofile: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$. Reactivii de precipitare conțin una sau mai multe astfel de grupări, care prin complexare cu ionul metalic sunt blocate micșorându-se solubilitatea precipitatului. De exemplu sărurile de sodiu ale acidului antranilic sunt solubile. Chelații sunt insolubili datorită blocării grupărilor hidrofile: $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$.

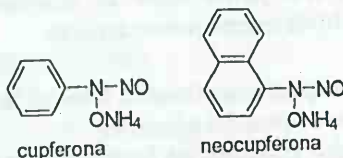


Domeniul optim de pH al precipitării depinde de caracterul acid al grupărilor complexante. Cu cât constanta de disociere a reactivului este mai mare, cu atât pH-ul de precipitare va fi mai acid.

b) *Coprecipitarea* – apare mai puțin frecventă la utilizarea reactivilor anorganici, deci impurificarea redusă.

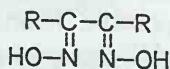
c) *Sensibilitatea* – este mare și crește atunci când reactivul organic are masa moleculară mare, deoarece în acest caz intră în reacție cantități mici din ionul de determinat.

Sensibilitatea reactivilor de precipitare crește prin introducerea în moleculă a unui substituent cu masă moleculară mare (efectul de îngreunare, introdus de Feigl în 1949). De exemplu neocupferona este un reactiv mai sensibil, decât cupferona în determinarea Cu^{2+} .



d) *Selectivitatea și specificitatea* – datorită posibilităților mult mai diverse structurale în comparație cu cei anorganici.

Selectivitatea - un reactiv este selectiv când reacționează cu un număr redus de elemente. Selectivitatea ridicată a reactivilor organici se datorează prezenței în molecula lor a anumitor grupări reactive, care le determină capacitatea de a forma combinații caracteristice. De exemplu dioximele:

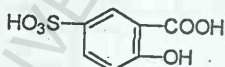
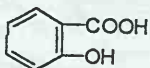


Unde R poate fi: $-\text{CH}_3$ (metil); C_6H_5 (fenil); (furil)

Reactivitatea dimetilglioximei, α - furildioximei, difenilglioxima se datorește grupărilor oximice $=\text{N}-\text{OH}$, respectiv imino - oximice (tautomerul nitron)



Acidul salicilic și derivații săi (de exemplu sulfosalicilic) prezintă grupările reactive o -hidroxicarboxilice:



Aceste grupări reactive exemplificate mai sus se numesc grupări specifice, sau analitico-funcționale. Ele determină formarea unor combinații cu proprietăți analitice caracteristice și mecanismul de reacție.

Pe lângă aceste grupări analitico-funcționale există și grupări analitice active care pot mări micșora sensibilitatea sau solubilitatea. De exemplu - CH_3 , - C_6H_5 , furil din derivații oximici influențează proprietățile analitice, dar nu determină mecanismul de reacție.

Specificitatea reprezintă de fapt o selectivitate mărită și trebuie privită atât din punctul de vedere a naturii reactivului folosit (grupe funcțional) analitice), dar și a structurii electronice a metalului. În condiții bine determinate un reactiv poate deveni specific pentru un anumit ion. De exemplu dimetilglioxima, în mediu amoniacal este reactiv specific Ni^{2+} .

e) **Variatatea și numărul foarte mare al compuşilor organici** permit alegerea celui mai potrivit reactiv pentru analiză.

13.6.2.2. Tipuri de compuși coordinativi folosiți în gravimetrie la precipitarea cu reactivi organici

La determinarea gravimetrică a cationilor și anionilor cu ajutorul reactivilor organici, tipurile principale ale combinațiilor ce pot rezulta sunt: chelații, compuși coordinativi micști și compuși tip sare.

13.6.2.2.1. Chelați (complecși interni)

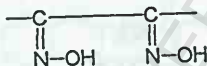
Condiția de bază pentru formarea complexului chelat este ca molecula substanței organice să posede o grupare acidă și o grupare donoare, astfel ca metalul să se poată lega prin înlocuirea hidrogenului de la gruparea acidă și printr-o legătură coordinativă cu atomii donori de electroni.

În acest fel se formează complecși chelați cu structură ciclică. Cele mai răspândite cicluri sunt cele alcătuite din 5 și 6 atomi, care sunt și cele mai stabile, iar principalii atomi donori pot fi N, S, O. Chelații sunt neelectroliți, foarte stabili, insolubili în apă, solubili în solvenți nepolari și sunt colorați caracteristic.

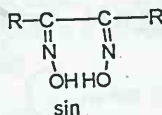
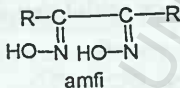
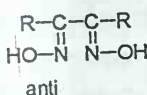
– *Reactivi organici care conțin grupări cu atomi donori oxigen și azot.*

Din această categorie fac parte substanțele care conțin în molecula lor gruparea dioximică, nitrozofenolii și derivații, hidrochinonele, aminoacizii și alții.

Grupa dioximelor

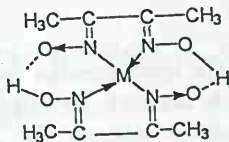


Dioximele pot exista în trei forme izomere: anti, amfi și sin.



Forma anti, este cea mai reactivă. S-a dovedit deasemenea existența în soluții a unei forme tautomere a grupării oximă (= N – OH) și anume: tautomerul nitron este considerat ca forma reactivă pentru nichel (după cum s-a arătat mai înainte). Hidroxilul celei de a două grupe oximice din molecula reactivului nu este implicat, decât ca donor în formarea complexului. Reactivul este întrebuințat pentru Ni^{2+} , Pd^{2+} .

Forma complexului este:



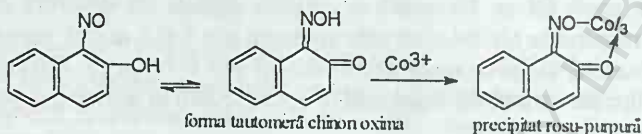
Grupa o – nitrozofenolilor



1 nitrozo – 2 naftol a fost primul reactiv folosit în scopuri analitice Ilinski (1884). Reactivul poate exista în două forme tautomere, ceea ce explică și

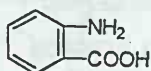
culoarea intensă a chelaților pe care-i formează. Se folosește pentru determinarea Pd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} . Se presupune că forma care reacționează este oxima izonitrozo tautomeră.

Compoziția complexului pentru Co^{3+} este cunoscută și poate fi direct cântărit, dar se poate face și o calcinare la oxid Co_2O_3 . Ceilalți ioni se determină sub formă de oxizi.

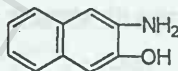


Aminoacizii

O importanță deosebită o au, în special aminoacizii: acidul antranilic (I) pentru determinarea Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} și acidul 2 – amino 3 – naftolic (II) pentru Co^{2+} , Ni^{2+} .

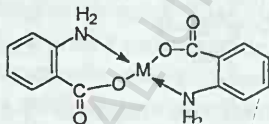


I



II

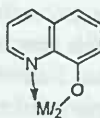
De exemplu un ion M^{2+} formează cu acidul antranilic complexe de tipul:



8 hidroxichinolina este cunoscută sub numele de oxină sau 8 – chinolinol (I) iar complexul cu un ion M^{2+} corespunde structurii II.



I

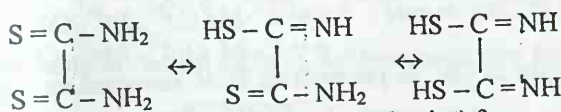


II

Cu ioni metalici formează cicluri de 5 atomi în care azotul are proprietăți donoare, iar hidrogenul labil din grupa fenolică este înlocuit cu un echivalent de metal: Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} .

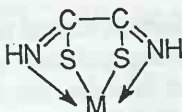
Derivații săi: 2 metil – 8 hidroxichinolina, 5 nitrozo – 8 hidroxichinolina, 5,7 dibromo – 8 hidroxichinolina. Derivații care au substituenți în pozițiile 5 și 7 în special clorul sau bromul prezintă o stabilitate crescută. Derivații cu substituenți în pozițiile 2 și 7 prezintă fenomenul de împiedicare sterică, ceea ce duce la modificarea reactivității în comparație cu oxina.

– Reactivi organici ce conțin grupări cu atomi donori azot și sulf
Acidul rubeanic (ditiooxamida)

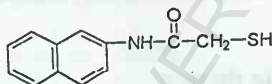


forma bazică forma acidă (monobazică) forma acidă (bibazică)

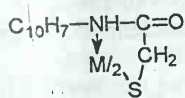
Reactivul formează combinații complexe greu solubile în apă, cu ioni Ni^{2+} (albastru-violet); Co^{2+} (brun), Cu^{2+} (negru-verzui), cărora li s-a atribuit structura:



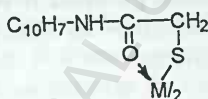
Tionalida (β aminonaftalida acidului tioglicolic)



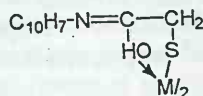
Complecșii metalici pot avea una din cele 3 structuri prezentate mai jos, după cum legătura coordinativă provine de la grupa $=\text{NH}$, grupa $=\text{C}=\text{O}$ sau grupa $-\text{OH}$ formată prin enolizare.



I



II

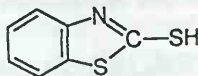


III

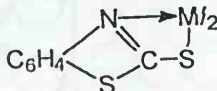
Solubilitatea unor complecși și insolubilitatea altora pune în evidență faptul că în unii din compușii predomină o anumită structură. Reactivul se folosește pentru Pd, Cd, Mn, Zn.

Mercaptobenzotiazolul

Se utilizează în special la determinarea cantitativă a Ti^+ , dar și a altor ioni.

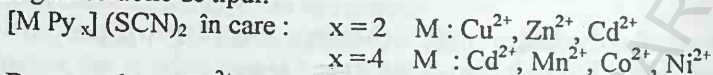


Pentru complecși formați cu metalele bivalente s-au propus mai multe structuri dintre care exemplificăm următoarea care poate fi valabilă pentru Cu^{2+} .

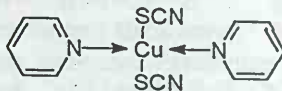


13.6.2.2. Compuși coordinativi micști de tip ammină complexă

Piridina cu ionii metalici în prezență de SCN^- precipită amine complexe greu solubile de tipul:



De exemplu cu Cu^{2+} în prezență de SCN^- formează un precipitat verde mazăre:

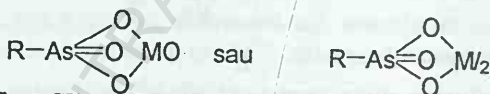


Piridina se leagă de atomul metalic central prin legături coordinative ca și amoniacul rezultând precipitate colorate caracteristic, cristaline, ușor filtrabile. Prin calcinare trec în oxizi, dar pot fi cântărite ca atare sub formă de complecși. Reactivul a fost introdus ca reactiv în 1922 de către Gh. Spacu. Ligandul piridină fiind monodentat se formează complecși neciclici.

13.6.2.3. Compuși de tip sare

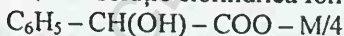
Este o clasă care se utilizează destul de frecvent în analiza chimică deși mecanismul formării acestor complecși nu este bine elucidat.

Acizii arsonici de formula generală $\text{R AsO}(\text{OH})_2$ precipită Zr , Hf , Sn , Fe(III) , W . Compușii rezultați cu ionii tetravalenți de exemplu Zr^{4+} și Hf^{4+} se prezintă în două forme:



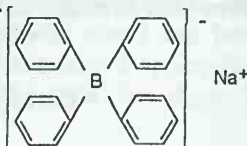
R poate fi : $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 .

Acidul mandelic este folosit la determinarea Zr^{4+} , Hf^{4+} gravimetric din soluție clorhidrică formând un compus de tipul:

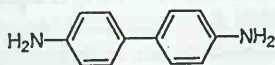


Acidul oxalic sau oxalatul de amoniu precipită cantitativ Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

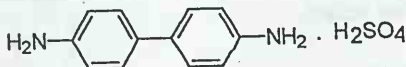
Tetrafenilboratul (III) de sodiu (Kalignost) este folosit ca precipitant pentru ionii monovalenți K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ formând precipitate de forma $\text{M}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$.



Benzidina (4,4'-diamino-difenil)

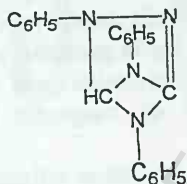


precipită cantitativ acidul sulfuric, wolframic, cu care formează compuși de forma:



Nitronul (1,4 difenil, 3,5 endanilic – dihidrotriazol) formează cu ionii NO_3^- , ClO_4^- , ReO_4^- , WO_4^{2-} , BF_4^- un precipitat cristalin de forma

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{H}^+ \text{A}^-$



13.7.. EXEMPLIFICĂRI DE DOZĂRI GRAVIMETRICE.

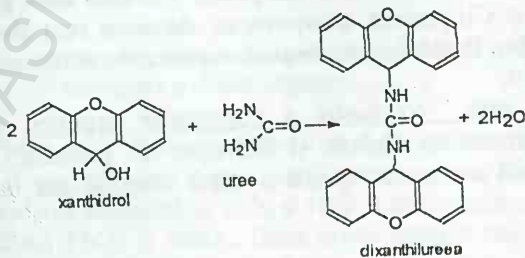
13.7.1. DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A LIPIDELOR TOTALE DIN SER,

În laboratorul clinic curent se determină lipidele serice, deoarece ele dau indicații prețioase asupra funcționării în special a ficatului.

Lipidele totale pot fi determinate prin metoda gravimetrică când pot fi extrase din ser cu un amestec de solvenți (metanol și cloroform). După o serie de operații intermediare se evaporă solventul și se cântărește rezidul care constituie lipidele din ser.

13.7.2. DETERMINAREA UREEI DIN SER CU XANTHYDROL

Ureea precipită cantitativ și specific cu xanthidrolul în mediu de acid acetic sub formă de dixanthyluree. Analiza se poate efectua pe o probă care constă în 1 ml ser. Metoda este foarte sensibilă deoarece compusul rezultat are o masă moleculară de 7 ori mai mare decât a ureei.



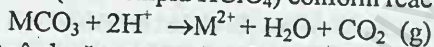
13.7.3. ANALIZA GRAVIMETRICĂ PRIN VOLATILIZARE.

Un constituent al probei care formează un gaz sau vapori prin încălzire sau printr-o reacție chimică poate fi determinat prin volatilizare. Constituentul volatil poate fi determinat direct prin colectarea lui și cântărire, sau indirect prin măsurarea pierderii masei probei ca rezultat al pierderii constituentului volatil.

13.7.3.1. Metode directe

Apa care este superficial adsorbită pe suprafața particulelor de probă, care este adsorbită în interiorul particulelor și apa de hidratare poate fi determinată prin metoda directă prin reținerea apei pe un material adsorbant într-un curent de aer în prealabil uscat sau de azot și masa apei colectate pe adsorbant se determină prin cântărire. Clorură de calciu anhidră CaCl_2 , percloratul de magneziu $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sunt adsorbanti eficienți pentru apă.

Carbonați-dioxidul de carbon eliberat din carbonați la tratare cu un acid tare (de exemplu HClO_4) conform reacției:



CO_2 este îndepărtat complet din analitul prezent în soluție prin încălzire și antrenare cu un curent de aer lipsit de CO_2 . Apa este reținută într-un vas de uscare și CO_2 este colectat într-un vas de adsorbție. Pentru reținerea CO_2 se pot folosi următoarele substanțe:

- soluția de hidroxid de potasiu care prezintă dezavantajul carbonatării rapide și se uzează repede;
- calce sodată – se prepară din hidroxid de calciu și hidroxid de sodiu;
- ascarit – sau asbest sodat – se prepară din asbest impregnat cu hidroxid de sodiu și încălzit la 180° câteva ore;
- soluția de hidroxid de bariu – se formează BaCO_3 care se cântărește.

În metoda directă CO_2 se reține pe adsorbantul alcalin, de obicei se folosește ascaritul depus într-un vas special în formă de U. Se cântărește vasul înainte și după absorbție. Diferența în greutate este egală cu cantitatea de dioxid de carbon din probă. Prezența altor gaze acide HCl , H_2S , SO_2 și Cl_2 jenează determinarea, deoarece sunt absorbite de adsorbantul alcalin. Pentru a preîntâmpina acțiunea lor se folosește un vas cu CuSO_4 anhidru.

Analiza prin combustie a compuşilor organici. Se poate determina conținutul în carbon și hidrogen al probelor organice. Procedul necesită un aparat special a cărui schemă este indicată în fig.88.

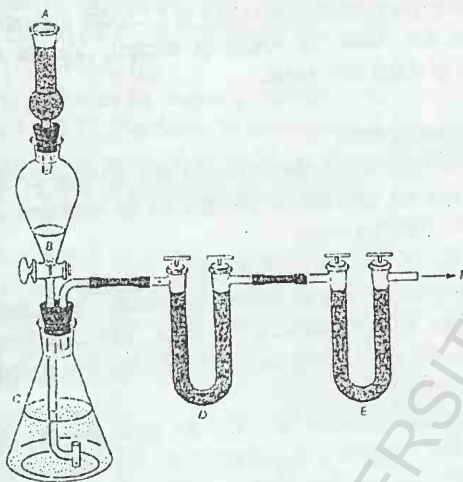


Fig. 87. Instalații simplificată pentru măsurarea CO_2 eliberat dintr-o probă. A – aer în tubul cu ascarit pentru îndepărtarea CO_2 ; B – soluție de H_2SO_4 ; C – vas de reacție; D tub de uscare conținând $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; tub cu ascarit pentru îndepărtarea CO_2 ; F – vacuum.

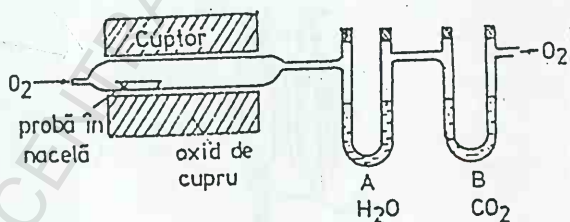


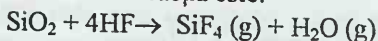
Fig. 88. Instalație pentru determinarea carbonului și hidrogenului prin combustia probelor organice

Proba este încălzită într-o atmosferă de oxigen și produsul combustiei parțiale este trecut peste catalizator la temperatură înaltă pentru oxidarea completă la CO_2 și H_2O . Catalizatorii constau în sită de platină, CuO , PbO_2 și MnO_2 . Dacă proba conține halogeni sau sulf se utilizează cromatul de plumb. Produși de combustie sunt trecuți prin vase

de absorbție cu P_4O_{10} care absoarbe apa, apoi unul cu ascarit pentru CO_2 . Pentru a preîntâmpina pătrunderea H_2O și CO_2 din atmosferă instalația este prevăzută cu un vas final cu P_4O_{10} și ascarit. Vasele de absorbție se cântăresc înainte și după absorbție.

13.7.3.2. Metode indirecte

Silicea SiO_2 poate fi determinată din diverse probe prin tratarea probei cântărite într-un creuzet de platină cu un amestec de acid sulfuric și acid fluorhidric. Reacția este:



Siliciul probei este îndepărtat deoarece SiF_4 este volatilă, dar proba se încălzește la temperatură ridicată. Alți constituenți care pot forma produși volatili cu HF trebuie să fie absenți din probă.

Dioxidul de carbon

Determinarea indirectă a CO_2 se face într-un alcalimetru tip Schroedter (fig. 89). Pentru preîntâmpinare degajării vaporilor de apă, aparatul este prevăzut cu un vas spălător de gaz cu acid sulfuric concentrat (A). Proba se introduce în balonul (B) umectată a câteva mL apă. Descompunere probei se face cu acidul sulfuric care se adaugă cu ajutorul dispozitivului de picurare C. Înainte de reacție întreg aparatul se cântărește. Pentru înlesnirea descompunerii carbonatului aparatul se încălzește la $80 - 90^\circ C$. CO_2 este eliminat din aparat prin aspirare în curent de aer. După răcire se cântărește din nou aparatul. Pierderea în greutate reprezintă masa dioxidului de carbon.

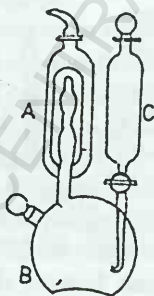
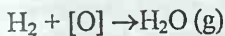


Fig. 89. Alcalimetru Schroedter

Oxigenul

O analiză prin volatilizare standard recomandată de Societatea americană de testare și materiale (ASTM) este determinarea oxigenului legat existent în pulberi metalice cupru, fier, wolfram. Determinarea se

bazează pe reacția oxigenului din proba de metal cântărită și încălzită într-un tub în curent de H_2 , introdus într-un cuptor tubular.



Pentru pulberea de cupru și wolfram temperatura este de $875^{\circ}C$ iar pentru fier $1150^{\circ}C$. Pierderea în masa probei după tratament reprezintă oxigenul din probe și poate fi de 0,05 – 3% pentru pulberea de cupru și fier și de 0,01 – 0,5% în pierderea de wolfram.

Apa

O alternativă la metoda directă constă în încălzirea probei la temperatura corespunzătoare și măsurare a pierderii masei probei. De exemplu umiditatea unor probe de plante se determină prin încălzirea până la masă constantă la $105^{\circ}C$.

Pentru o obține rezultate reproductibile condițiile de lucru trebuie riguros standardizate în ceea ce privește temperatura aplicată, mărimea particulelor probei.

Uneori prezența oxigenului trebuie evitată datorită unor procese de oxidare secundare ca de exemplu la produse vegetale uleioase, care conțin grăsimi nesaturate.

Produsele care au tendința de aglomerare sunt amestecate în prealabil cu cantități cunoscute de substanțe inerte, cum ar fi nisipul purificat, care duc la mărirea suprafeței expuse evaporării și grăbesc astfel uscarea probei.

BIBLIOGRAFIE

- ALBERT, F., – *Analiză chimică organică*, Editura Tehnică, București, 1970
- ALBERT, A., SERJEANT, E.P., *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall, London 1971
- ALEXEEV, V., *Analyse quantitative* (3-ème edition) Editura Mir, Moscova 1970
- ALIMARIN, I.P., FRID, B.I. *Microanaliza chimică cantitativă*, Editura Tehnică, București, 1962
- ARMEANU, V., *Chimie analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971
- AYRES, G.H., *Quantitative Chemical Analysis* – Harper and Row publishers, London 1985
- BECKER, JEFFREY, M., CALDWELL, GUY., A., *Biotechnology: A laboratory Course*, Academic Press, Berkeley 1990
- BERGMAYER, H.U., – *Methods of Enzymatic Analysis*, Vol. I Verlag Chemie, Basel, 1983
- BISHOP, E., *Indicators*, Pergamon, Oxford, 1972
- BLOOMFIELD MOLLY, M., *Chemistry and living organism*, John Wiley and Sons, Brisbane, 1987
- BOLD, A., GĂBURICI, M., – *Analiza titrimetrică* (lucrări practice) Institutul Politehnic Iași, 1985
- CAPROȘU, M., – *Compuși organici naturali* vol. II, Editura Universității "Al.I.Cuza", Iași, 1994
- CEAUȘESCU, D., *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*, Editura Tehnică, București, 1982
- CHARLOT, G., *L'analyse qualitative et des reactions en solution*, Masson, Paris, 1963
- CHARLOT, G., *Analyse qualitative rapide des cations et des anions*, Dunod, Paris, 1964
- CHARLOT, G., – *Chimie analytique quantitative*, Masson, Paris, 1974
- CHARLOT, G., – *Cours de chimie analytique générale*, Masson, Paris, 1978
- COSTACHE, D., *Analiza chimică prin metoda cinetică*, Editura Academiei, București, 1974
- COTRĂU, M., BUTUC, A., – *Toxicologie minerală*, Ministerul Industriei Chimice, București, 1981
- CRÎȘAN, I.A., *Chimie analitică*, Universitatea "Babeș Bolyai", Cluj-Napoca, 1978
- CROITORU, V., PATROESCU, C., PETREA, D., CRUCERU, D., *Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă*, Universitatea București, 1970
- CROITORU, V., CONSTANTINESCU, D.A. – *Aplicații și probleme de chimie analitică*, Editura Tehnică, București, 1979
- CRUCEANU, D., GHEORGHE, A., MOLDOVAN, Z., *Chimia analitică calitativă. Probleme și lucrări practice*. Editura Universității București, 1998
- DĂNEȚ, A.F., *Metode instrumentale de analiză chimică*, Editura științifică, București, 1995

- DINU, V., POPA-CRISTEA, E., POPESCU, A., *Biochimie medicală*, Editura Medicală, București, 1966
- DUCA, AL., – *Chimie analitică generală*, vol. I, Institutul Politehnic Iași, 1974
- DUMITRESCU, H., MILU, C., *Controlul fizico-chimic al alimentelor*, Editura Medicală, București, 1997
- ERDEY, L. – *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse*, Akad. Kiado, Budapest, 1974
- FEIGL, F., *Spot Tests in Inorganic Analysis* Ed. a VI-a Elsevier, New York, 1972
- FIFIELD W., KEALEY, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry* International Textbook Company Limited, London, 1983
- FISCHER, R.B., PETERS, D.G., *Quantitative Chemical Analysis* W.B. Saunders Company, Toronto, 1968
- FIȘEL, S., UNGURENAȘU, T., – *Titrime. Reacții acid-bază*, vol. I și II, Institutul Politehnic Iași, 1977
- FRAUSTO DA SILVA, J.J.R., WILLIAMS, R.J.P., – *The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, 1991
- GĂBURICĂ, M., BĂLBĂ, D., DULMAN, V., – *Analiză calitativă* (îndreptar de lucrări practice), Institutul Politehnic Iași, 1978
- GRECU, I., NEAMȚU, M., ENESCU, L., *Implicații biomedicale ale chimiei anorganice*. Editura Junimea, Iași, 1982
- GRUNWALD, E., KIRSCHENBAUM, L.J., *Introduction to Quantitative Chemical Analysis*, Prentice – Hall Inc., New Jersey, 1972
- HAIDUC, I., – *Chimie analitică*, Universitatea “Babeș Bolyai”, Cluj-Napoca 1981
- HARRIS, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company, New York, 1995.
- HODIȘAN, T., *Chimie analitică “Gravimetrie și titrimetrie”*, Universitatea “Babeș Bolyai”, Cluj-Napoca, 1981.
- HUNTZ, A.M. ROQUES-CARMES, Cl. *Equilibres acido-basiques en solution aqueuse*, Masson, Paris, 1980
- JEFFERY, P.G., *Metode chimice de analiză a rocilor*, Editura Tehnică, București, 1983
- KENNEDY, S., SPARBERG, E., STERET, T., *Chemical quantitative analysis. A new approach.*, Happer and Row Publishers, London, 1972.
- KENNEDY, J.H., *Analytical chemistry :principles*, Chicago Saunders, New York, 1990.
- KREȘCOV, A.P., IAROSLAVTEV, A.A., *Curs analiticescoi himii*, Izd.Himia, Moscova, 1981.
- KEKEDY, L., MUZSNAY, Cs., *Caiet de lucrări practice de chimie analitică calitativă*, Universitatea “Babeș Bolyai”, Cluj-Napoca, 1981.
- KEKEDY, L., – *Chimie analitică calitativă*, Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
- KELLNER, R., MERMET, J.M., OTTO, M., WIDMER, H.M. *Analytical Chemistry* Wiley – VCH, Verlag GMBH 1998.

- KORENMAN, S.M. – *Chimia analitică a concentrațiilor mici*, Editura Tehnică, București, 1969.
- KREȘCOV, A.P., BÎRKOVA, L.N., KOZARIAH, N.A., – *Titrați în mediu neapós*, Editura Tehnică, București, 1969.
- LAITIMER, H.A., HARIS, W.E., – *Chemical Analysis*, Ed. 2 New York, 1975
- LUCA, C., – *pH-ul și aplicațiile lui*, Editura Tehnică, București, 1964.
- LUCA, C., ENEA, O., – *Determinarea constantelor analitice. Metode electrometrice și optice*, Editura Didactică și pedagogică, București, 1971.
- LUCA, C., DUCA, AL., CRIȘAN, I.AL. – *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
- LITEANU, C., – *Chimie analitică cantitativă – Volumetrie*, Editura Didactică și Pedagogică, București., 1969.
- LITEANU, C., RĂCĂ, I., *Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor*, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1973.
- MACAROVICI, GH., – *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Editura Academiei, București, 1979.
- MAGEARU, V., *Chimie analitică. Exerciții și probleme cu caracter programat*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
- MAGEARU, V., – *Controlul analitic al proceselor biotehnologice*, Editura Tehnică, București, 1988.
- MANAHAN, S.E., *Quantitative Chemical Analysis*, Brooks Cole Publishing Company, Monterey, California, 1986.
- MARGOLIS, E., *Quantitative Anion-Cation Analysis*, Willey, New York, 1962.
- MIHELE, D., PAVLOVICI, M., – *Biochimie clinică*, Editura Medicală, București, 1996.
- MITRICĂ – KONDI NATALIA – *Laboratorul clinic. Biochimie*, Editura Medicală, București, 1981.
- MOCANU, R., SIMION, C., – *Bazele analizei titrimetrice*, Editura Universității "Al.I.Cuza", Iași, 1977.
- MORAIT, Gh., *Controlul analitic cantitativ al medicamentelor*, Editura Medicală, București, 1977
- MORAIT, GH., ROMAN, L., *Chimie analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983
- NACU, AL., – *Noțiuni fundamentale de chimie analitică*, Universitatea "Al.I.Cuza", Iași, 1972.
- NACU, AL., DUCA, AL., CALU, C. – *Chimie analitică și analiză instrumentală* vol. I, II, Institutul Politehnic Iași, 1980.
- NEDEA, C., – *Chimie analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
- NENIȚESCU, C.D., – *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972
- ONOFREI, T., SIMION, C., BÎRSĂNESCU, A., IRIMIA, G., BUHĂCEANU, R., ȚARĂLUNGĂ, M., Coordonator DULMAN, V., *Chimie analitică calitativă*, Editura Universității, "Al.I.Cuza", Iași, 1996.
- ONOFREI, T., FISHEL, S., *Polimeri chelatizanți în chimia analitică*, Editura Tehnoprees, Iași, 1998.

- PALAMARU, M.N., IORDAN, A.R., CECAL, AL. – *Chimie bioanorganică și metalele vieții*, Editura BIT, Iași, 1997.
- PĂTROESCU, C., GĂNESCU, I., – *Analiza apelor*, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1980.
- PERRIN, D.D., *Masking and Demasking of Chemical Reactions* Willey, New York, 1970.
- PIETRZYK, D.J., FRANK, C.W. , – *Chimie analitică*, Editura Tehnică, București, 1989.
- POPA, GR., PARALESCU, I.A., – *Chimie analitică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977.
- POPA, GR., CROITORU, V., - *Chimie analitică . Gravimetrie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
- POPA, GR., MOLDOVEANU, S., *Reactivi organici în chimia analitică*, Editura Academiei București, 1976.
- RĂDULESCU, GH., MOISE, M.I., *Chimie analitică calitativă*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1997.
- REVENCO, M., SÂRGHIE, I., CHETRUȘ, P., *Titrimetrie*, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, 1998.
- ROMAN, L., BĂRZU, O., – *Implicații biomedicale ale combinațiilor complexe*. Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1979.
- RIPAN, R., POPPER, E., LITEANU, C., *Chimie analitică calitativă, semimicroanaliza*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963.
- ROMAN, L., *Teste analitice rapide*, Editura Tehnică, București, 1994.
- SIGGIA, S., GORDON HANNA, S., *Quantitative organic Analysis via functional groups* (ed a 4-a), John Wiley and Sons, New York, 1979.
- SÂRGHIE, I., *Chimie analitică*, Institutul Politehnic, Iași, 1981.
- SÂRGHIE, I., PARASCHIVESCU, V., TOFAN, L., PĂDURARU, C., *Chimie analitică calitativă*, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași, 2000.
- SÂRGHIE, I., *Metode de separare în chimia analitică*, Universitatea Tehnică "Gh.Asachi", Iași, 2001.
- SKOOG, D.A., *Principles of Instrumental Analysis* (3rd. Edition) Saunders College Publishing, Chicago, 1985.
- VOGEL, A.I. *Testbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Revised by Bassett R.C. Denney G.N., Jeffery, J. Mendhams Longonan London, New York, 1978.
- TILENSCHI, S., *Chimie coloidală*, Editura Tehnică, București, 1964.
- WAGNER, W., HULL, C., *Inorganic Titrimetric Analysis*, M. Dekker Inc., New York, 1971.
- ^{x x} *Treatise on Analytical Chemistry. A comprehensive account in three parts*, KOLTHOF, I.M., ELVING, P.J., editors Interscience Publishers, Londra, 1992.
- ^{x x} *Standard methods of chemical analysis*, N. Howell Furman Ed. New York 1962

10860/02

B.C.U. „M. EMINESCU” IAȘI

100.000 lei

ISBN 973-85786-2-0

1086002